

**LEANDRO MARTINS TOSTA**

**COMPORTAMENTO ELETROCRÔMICO DE FILMES DE AZUL DA  
PRÚSSIA EM CARBONATO DE PROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Maria Queiroz de  
Mello

**CURITIBA**

**2008**

*“Quando se busca o cume da  
montanha, não se dá  
importância às pedras do  
caminho.”*

Neimar de Barros

## AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me permitir ter uma vida maravilhosa, ao lado de dois pais maravilhosos, apesar de tropeços e dificuldades naturais que a vida impõe. E também por guiar meus passos em todos os momentos de minha vida, principalmente os mais penosos.

Aos meus queridos pais, Paulo Martins Tosta e Nelli Bazzo, pela serenidade e paciência, E QUE PACIÊNCIA, com que me ensinaram muitas lições de vida, evitando que eu passasse por obstáculos maiores de sofrimento e dor, apesar de me negar a ouvi-los em muitas situações. Dedico este trabalho a eles e por sempre me lembrarem da frase na página anterior.

Ao meu segundo pai, Nival Farinazzo, pela sabedoria, serenidade, paciência e carinho com que sempre me conduziu, desde pequeno, por caminhos menos penosos e que, com poucas palavras, me ensinou um “caminhão” de lições de paciência, tolerância, convivência e coerência, além de ser um dos principais responsáveis pela minha formação moral como indivíduo, me ajudando a escolher os melhores caminhos tendo em vista, também, aspectos éticos na tomada de decisões.

Aos meus irmãos, Lúcio Flavo Martins Tosta, Luiz Martins Tosta e Paula Martins Tosta, pelo companheirismo, dedicação e preocupação que tiveram comigo em todos os momentos de minha vida, principalmente nos mais difíceis.

À professora orientadora, Regina Maria Queiroz de Mello, pela paciência, orientação, amizade e muita compreensão, tanto do ponto de vista técnico quanto pessoal. Muito da parte experimental desenvolvida e a minha complementação de formação, neste sentido, se devem a ela, além da adaptação deste trabalho de acordo com o meu perfil. Grato também por saber conviver com nossas divergências em muitos aspectos, principalmente metodológicos.

Ao professor e mentor, Flávio Massao Matsumoto, pela extrema serenidade, paciência, amizade e sabedoria com a qual vem me conduzindo no decorrer de toda a minha vida acadêmica, desde que ingressei no curso, sempre me ensinando lições valiosas, tanto de Química, quanto de Física, Matemática, Filosofia, além de aspectos relacionados com ética profissional e diversas outras facetas do conhecimento. Estas lições sempre foram e serão valiosas por contribuírem em minha modelagem como pessoa e como profissional. Foi graças a seus ensinamentos, coerência, sabedoria e paciência, que aprendi a ver o conhecimento de uma forma mais abrangente e global, levando em conta diversos e

diferentes saberes e aprendendo que tudo, na vida e nas Ciências, é relativo. Com isso, rompi com minha postura robusta do típico bom aluno e comecei a interagir melhor com outras pessoas e formas diferentes de pensar.

À professora Lucimara Stoltz Roman, do Departamento de Física da UFPR, por aceitar o convite de participação na banca examinadora e pela sua colaboração, como um todo, com o trabalho realizado, em termos de sugestões, críticas e correções.

À professora Liliana Micaroni, pela amizade e sugestões para melhora do trabalho, além da participação na banca de qualificação.

Ao professor Ademir Carubelli pelas discussões sobre vários assuntos relacionados à Química e ao meu projeto como um todo, além de sanar várias dúvidas e questionamentos, principalmente em Eletroquímica.

Ao professor Herbert Winnischofer pelos poucos, mas valiosos momentos, de ajuda em termos técnicos, como em termos profissionais, mostrando novos caminhos e diferentes possibilidades.

Ao padre Hugo, da capela do Hospital Cajuru, pelos intensos e profundos momentos e discussões associados a temas vinculados à Filosofia da Ciência, ajudando no aprimoramento da minha formação pessoal e científica de uma forma bastante abrangente, nos mesmos moldes do aprendizado que adquiri com o professor Flávio Matsumoto, em termos relativos aos aspectos essenciais do conhecimento humano.

Aos companheiros de laboratório (Sérgio, Daiane, Emerson, Ronaldo, Martina e Rodrigo) pelo coleguismo, amizade, ajuda, dúvidas e discussões sobre vários assuntos, desde Química, até músicas e bandas de rock preferidas.

Um agradecimento em especial para os amigos Sérgio Humberto Domingues e Daiane Fossatti por terem se mostrado verdadeiros amigos, sugerindo, orientando e se preocupando muitas vezes comigo e com meu projeto, contribuindo grandemente na “retirada de muitas pedras do caminho”, facilitando minha jornada até aqui, atitudes estas que nunca recebi de outros colegas, o que me fez entender definitivamente a diferença entre amigo e colega.

Ao amigo Willian Gonçalves Menezes, pelas discussões e idéias sobre assuntos diversos e sobre meu projeto e também pelos vários momentos de descontração.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas medidas de MEV.

Ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da UFPR, pelas medidas de espessura dos filmes estudados.

À agência financiadora CNPq, pela bolsa concedida.

## ÍNDICE ANALÍTICO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	vi
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xi
<b>RESUMO</b>	xii
<b>ABSTRACT</b>	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Aspectos Gerais	2
1.2 Aspectos Estruturais e Solubilidade	5
1.3 Estados de Oxidação possíveis e Reações de Interconversão	7
1.4 Condutividade dos Filmes de Azul da Prússia e Algumas Aplicações Gerais	11
1.5 Técnicas Espectroeletroquímicas	13
1.5.1 Voltametria Cíclica	13
1.5.2 Espectrocronoamperometria	18
1.6 Parâmetros Eletrocrômicos e Justificativa do Projeto de Dissertação	20
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
2.1 Objetivo Geral	26
2.2 Objetivos Específicos	26
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
3.1 Materiais, Reagentes, Soluções e Condições Experimentais	27
3.2 Técnicas Utilizadas	30
3.2.1 Voltametria Cíclica	30
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) <i>in situ</i>	30
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.3 Metodologia	32
3.3.1 Síntese Eletroquímica	32
3.3.2 Caracterização eletrocrômica	32

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>38</b>
4.1	Discussão das Etapas de Síntese Potencioestática do Azul da Prússia	38
4.2	Caracterização dos filmes de Azul da Prússia no meio aquoso de síntese	46
4.3	Caracterização dos filmes de Azul da Prússia em meio não-aquoso	52
4.3.1	Filmes Sintetizados com Tempo de Deposição de 100 Segundos	56
4.3.1.1	Voltametria Cíclica	56
4.3.1.2	Espectrocronoamperometria	67
4.3.2	Filmes Sintetizados com Tempo de Deposição de 20 Segundos	88
4.3.2.1	Voltametria Cíclica	88
4.3.2.2	Espectrocronoamperometria	92
4.3.2.3	Aplicação de 1000 Saltos Potencioestáticos	101
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	105
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>108</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>109</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - A cela unitária do Azul da Prússia e seus núcleos de ferro coordenados octaetricamente	6
<b>Figura 2</b> - Espectros de Absorção na região do Visível para todos os estados de oxidação em meio aquoso: (a) Azul da Prússia em +0,3V; (b) Verde Berlin em +0,9V; (c) Amarelo da Prússia em +1,2V; (d) Sal de Everitt em -0,2V <i>vs</i> Ag / AgCl / KCl(sat.)	9
<b>Figura 3</b> - Arranjo Experimental Eletroquímico para a Síntese do Azul da Prússia mostrando o Eletrodo de Trabalho (ET), o Contra-Eletrodo (CE) e o Eletrodo de Referência (ER).	28
<b>Figura 4</b> - Arranjo Experimental Eletroquímico para a Caracterização do Azul da Prússia nos diferentes Eletrólitos.	29
<b>Figura 5</b> - Eletrodos Modificados de ITO/Azul da Prússia em todos os estados de oxidação possíveis. Da esquerda para a direita: Sal de Everitt, Azul da Prússia, Verde Berlin e Amarelo da Prússia.	33
<b>Figura 6</b> - Detalhes Experimentais de Síntese e Caracterização do Azul da Prússia em Meio Aquoso.	34
<b>Figura 7</b> - Arranjo Instrumental para Caracterização dos filmes de Azul da Prússia em meio não-aquoso, por meio do acoplamento Potenciostato/Espectrofotômetro em um estudo experimental <i>in situ</i> .	37
<b>Figura 8</b> - Cronoamperometria da Síntese Potenciostática do Azul da Prússia em substrato condutor ITO. E = +0,3V <i>versus</i> Ag/AgCl/KCl(sat.). Síntese em 100 segundos.	43
<b>Figura 9</b> - Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) do Azul da Prússia sobre ITO em solução aquosa de KCl 0,2 mol.L <sup>-1</sup> + precursores de síntese e v = 40 mV/s. Varredura entre -0,2V e +1,2V <i>versus</i> Ag/AgCl/KCl(sat.)	47
<b>Figura 10</b> - Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) do Azul da Prússia sobre ITO em solução aquosa de KCl 0,2 mol.L <sup>-1</sup> + precursores de síntese e v = 40 mV/s. Varredura entre -0,2V e +0,5V <i>versus</i> Ag/AgCl/KCl(sat.)	51
<b>Figura 11</b> - Fórmula Estrutural do Carbonato de Propileno.	52

- Figura 12** - Voltamogramas Cíclicos de filmes de Azul da Prússia em solução: 57  
a) contendo  $\text{LiBF}_4$  b) contendo  $\text{LiClO}_4$  c) contendo  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . No gráfico estão representadas as varreduras de números 2 (preto), 3(vermelho), 4(verde) e 5(azul).  $v = 40 \text{ mV/s}$ . Tempo de Deposição de 100 segundos. Concentração dos Sais =  $0,5 \text{ mol/L}$ . Espessura dos Filmes = aproximadamente 160 nm
- Figura 13** - Voltamogramas Cíclicos de filmes do Azul da Prússia nos três 62  
eletrólitos. Síntese Potenciostática com  $E = +0,3\text{V}$  por 100 segundos. Concentração dos Sais =  $0,5 \text{ mol/L}$ . Velocidade de Varredura de  $40\text{mV/s}$ . Espessura dos Filmes = aproximadamente 160 nm
- Figura 14** - Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de 68  
Propileno contendo  $\text{LiBF}_4$  (linha preta) e  $\text{LiClO}_4$  (linha vermelha) obtidos com o eletrodo polarizado em versus prata
- Figura 15** - Respostas Elétrica e Óptica, respectivamente, para filmes do PB 69  
com cerca de 160 nm de espessura, caracterizados em meio orgânico propilênico. Na linha “a”, as respostas de um filme caracterizado em  $\text{LiBF}_4$ . Na linha “b”, em  $\text{LiClO}_4$  e na linha “c”, em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Em todos os casos, foram realizados 3 saltos potenciostáticos em intervalos de tempo de 60 segundos entre cada salto. Os potenciais aplicados foram de  $-0,3\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$  *versus* pseudo-referência de prata.
- Figura 16** – Ilustração das etapas de cálculo do tempo de resposta óptico para 70  
o exemplo do escurecimento para Azul da Prússia em  $\text{PC/LiClO}_4$
- Figura 17** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao 78  
eletrodo ITO/PB em  **$\text{PC/LiClO}_4$** . Os potenciais aplicados foram de  $-0,3$  e  $+0,2\text{V}$  por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)
- Figura 18** - Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria 78  
referente ao eletrodo ITO/PB em  **$\text{PC/LiClO}_4$** . Os potenciais aplicados foram de  $-0,3$  e  $+0,2\text{V}$  por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)
- Figura 19** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao 79  
eletrodo ITO/PB em  **$\text{PC/LiBF}_4$** . Os potenciais aplicados foram de  $-0,3$  e  $+0,2\text{V}$  por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição



comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)

**Figura 20** - Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria 79

referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/LiBF<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral

b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)

**Figura 21** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao 80

eletrodo ITO/PB em **PC/ LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral

b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)

**Figura 22** - Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria 80

referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral

b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)

**Figura 23** - Relação entre eficiência coulômbica e número de ciclos de saltos 86  
de potencial para filmes de Azul da Prússia em diferentes eletrólitos

**Figura 24** - Relação entre eficiência eletrocromica de escurecimento (a) e de 87  
clareamento (b) com relação ao número de ciclos de saltos de potencial para filmes de Azul da Prússia em diferentes eletrólitos.

**Figura 25** - Voltamogramas Cíclicos de filme de Azul da Prússia em 89  
PC/LiClO<sub>4</sub> (5 ciclos); velocidade de varredura = 40mV/s; Tempo de deposição de 20 segundos; Espessura do Filme = aproximadamente 120 nm

**Figura 26** - Voltamogramas Cíclicos de filme de Azul da Prússia em 90  
PC/LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (5 ciclos); velocidade de varredura = 40mV/s; Tempo de Deposição de 20 segundos; Espessura do Filme = aproximadamente 120 nm

**Figura 27** - Voltamogramas Cíclicos comparativos para novos filmes em 91  
ambos os eletrólitos

**Figura 28** - Respostas Elétrica e Óptica ( $\lambda = 683\text{nm}$ ), respectivamente, para 92  
filmes do PB com cerca de 120 nm de espessura, caracterizados em meio orgânico propilênico. Na coluna “a”, as respostas de um filme caracterizado em LiClO<sub>4</sub> e na coluna “b”, em LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Em todos os casos, foram realizados 3 saltos potencioestáticos em intervalos de tempo de 60 segundos em

cada salto. Os potenciais aplicados foram de -0,3V e +0,2V versus pseudo-referência de prata.

**Figura 29** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)

**Figura 30** - Resposta óptica ( $\lambda = 683$  nm) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)

**Figura 31** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)

**Figura 32** - Resposta óptica ( $\lambda = 683$  nm) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)

**Figura 33** - Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo LiClO<sub>4</sub> obtidos com o eletrodo polarizado em diferentes potenciais, versus o referência prata

**Figura 34** - Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> obtidos com o eletrodo polarizado em diferentes potenciais, versus o referência prata

**Figura 35** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/ LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde)

**Figura 36** - Resposta óptica ( $\lambda = 683$  nm) da espectrocronoamperometria

referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ **LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde)

**Figura 37** - Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ **LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**.. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde).

**Figura 38** - Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ **LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde)

**Figura 39** - Fotomicrografias de Filmes Finos de Azul da Prússia caracterizados em diferentes eletrólitos. O grau de magnificação / aumento é de 10 mil vezes e distância da barra branca de 1,0  $\mu\text{m}$ , em cada imagem. (a) Filme do PB em tempo de deposição de 20 segundos sem nenhum pós-tratamento; (b) Filme ciclado em LiClO<sub>4</sub> para o tempo de deposição de 100 segundos; (c) Filme ciclado em LiClO<sub>4</sub> para o tempo de deposição de 20 segundos; (d) Filme ciclado em LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> para o tempo de deposição de 20 segundos.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tempos de Resposta para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 60 segundos cada salto. Tempo de Deposição de 100 segundos.	71
<b>Tabela 2</b> - Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 20 segundos para cada salto com 100 segundos de deposição. Os potenciais aplicados foram de -0,3V e +0,2V vs pseudo-referência de prata	85
<b>Tabela 3</b> - Tempos de Resposta para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 60 segundos para cada salto. Tempo de Deposição de 20 segundos.	93
<b>Tabela 4</b> - Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia com filmes depositados em 20 segundos. Espessura do filme = aproximadamente 120 nm	97
<b>Tabela 5</b> - Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia com deposição em 20 segundos. Espessura do filme = aproximadamente 120 nm	104

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades eletroquímicas e eletrocrômicas de filmes finos de um composto conhecido popularmente como Azul da Prússia. Estes estudos foram realizados em um meio contendo o carbonato de propileno como solvente, nos sais perclorato de lítio, tetraflúorborato de lítio e trifluorometanossulfonato de lítio.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes foram a voltametria cíclica, cronoamperometria de salto de potencial, espectroscopia de UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura. A metodologia utilizada para estes estudos apresenta o diferencial da proposição de hipóteses e possíveis modelos qualitativos e descritivos na tentativa de explicar os diferentes comportamentos observados para os filmes nas diversas condições. Esta abordagem é relativamente comum para sistemas desta natureza em meio aquoso. Entretanto, a literatura carece de trabalhos neste sentido em meios não-aquosos.

A quantificação das propriedades eletrocrômicas foi devidamente realizada através da estimativa dos parâmetros de eficiência coulômbica, eficiência eletrocrômica e tempo de resposta. As verificações em termos dos parâmetros eletrocrômicos, associado a fatores eletroquímicos relevantes, revela que os filmes de Azul da Prússia apresentam as melhores eficiências quando o eletrólito em questão é o trifluorometanossulfonato de lítio, apesar de apresentar um tempo de reposta ligeiramente pior.

Dessa forma, conclui-se que a caracterização espectroeletroquímica desenvolvida neste trabalho, demonstrou a plena viabilidade do uso de filmes finos do Azul da Prússia em dispositivos eletrocrômicos que apresentam este composto como eletrodo de trabalho ou como eletrodo auxiliar.

Palavras-chave: Eletrocromismo, Espectroeletroquímica, Azul da Prússia, Sal de Everitt, carbonato de propileno, sais de lítio.

## ABSTRACT

In this work the electrochemistry and electrochromic properties of thin films of a popular well-known compound like Prussian Blue were investigated. These studies were made in an environment with propylene carbonate as the solvent, in the lithium perchlorate, lithium tetrafluoroborate and lithium triflate salts.

The useful techniques for the films characterization were the cyclic voltammetry, potential step chronoamperometry, UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscopy. The used method for these studies present the difference of the hypothesis and qualitative and descriptive proposal models in the attempt of explaining the different behaviors noted for the films in the several conditions. This approach is relatively common to systems with this nature in aqueous environment. However, the literature lacks this kind of work in non-aqueous environment.

The quantification of the electrochromic properties was made through the estimate of parameters like coulombic efficiency, electrochromic efficiency and answer time. Thus, the checking in terms of electrochromic parameters, in association with important electrochemistry factors, reveals that the Prussian Blue films presents the best efficiencies when the electrolyte is the lithium triflate, in spite of presenting a slightly worse answer time.

Then, it is possible to conclude that the spectroelectrochemistry characterization developed in this work, show the full viability of the usage of Prussian Blue thin films in electrochromic devices that present this compound as a work electrode or an auxiliary electrode.

**Keywords:** Electrochromism, spectroelectrochemistry, Prussian Blue, Everitt's Salt, propylene carbonate, lithium salts.

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de filmes finos de um composto inorgânico polimérico, conhecido como Azul da Prússia, vem sendo realizado desde algumas décadas por diversos grupos de pesquisa pelo mundo. Tal composto apresenta características de considerável interesse, tanto em Química Inorgânica, quanto em Eletroquímica, por possuir propriedades singulares e diferentes estados de oxidação possíveis. Sendo assim, mostra-se bastante interessante para estudos científicos e aplicações tecnológicas diversas.

Com o devido conhecimento de tais potencialidades, o Azul da Prússia tornou-se o principal objeto de estudo de diversos pesquisadores nas principais áreas da Física e da Química. Sendo assim, muitos trabalhos envolvendo a síntese e caracterização de filmes finos do Azul da Prússia em meio aquoso, contendo diferentes eletrólitos, tem sido desenvolvidos.

Estes diferentes trabalhos estiveram voltados, até então, para o aproveitamento tecnológico das reações entre os diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia em meio aquoso. Da mesma forma, teve também seus estudos voltados para suas aplicações na confecção de dispositivos optoeletrônicos em meio não-aquoso, em conjunto com outras substâncias, como os polímeros orgânicos condutores, por exemplo.

Entretanto, observa-se um número menor de trabalhos na literatura devidamente dedicados a compreender o comportamento de filmes do Azul da Prússia em diferentes eletrólitos no próprio meio aquoso. Esta carência se mostra em termos da investigação de detalhes técnicos referente a cada uma das medidas realizadas. Como consequência, tem-se uma quantidade limitada de modelos teóricos voltados para se entender as possíveis diferenças no comportamento de tais filmes ao se utilizar diferentes eletrólitos. Neste sentido, a grande maioria dos trabalhos publicados visa encontrar os melhores parâmetros eletrocromáticos para o uso do Azul da Prússia com outros compostos em diferentes aplicações possíveis. No entanto, tais trabalhos não se preocuparam com aspectos fundamentais envolvendo discussões sobre a própria natureza do Azul da Prússia.

Aliado a isso, tem-se uma carência ainda maior neste sentido, em se tratando do estudo do Azul da Prússia em meio não-aquoso. Sendo assim, nota-se que os poucos trabalhos já publicados no assunto apresentam como objetivo central, a aplicação de novos materiais e não sua discussão em termos de aspectos fundamentais do composto neste meio não-aquoso.

Dessa forma, este trabalho tem por finalidade contribuir, mesmo que de forma preliminar, a preencher possíveis lacunas de conhecimento neste sentido. Neste contexto, visa, ao menos, levantar hipóteses e algumas possíveis explicações para o comportamento do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo três eletrólitos de lítio diferentes.

As hipóteses e possíveis explicações citadas no parágrafo anterior foram realizadas por meio da proposição de modelos teóricos qualitativos e descritivos (sem o uso de ferramentas matemáticas), amplamente estudados e verificados nos cursos de graduação em Química. Neste trabalho, são vastamente revistos e utilizados para propor modelos de explicação dos comportamentos eletroquímico e eletrocromico do material estudado.

Assim, muitos dos conceitos fundamentais e de grande importância na Química, vistos em todos os cursos de graduação nesta área, se mostram de grande utilidade neste trabalho, como uma forma de revisão e aprofundamento destes conceitos. Com algumas considerações, estes são relacionados com conhecimentos aparentemente independentes, como as técnicas de voltametria e espectrocronoamperometria. Entretanto, em um sentido global, são interdependentes e formam uma verdadeira “teia” de conhecimentos.

Este trabalho vem mostrar que é possível, mesmo que apenas por simples levantamento de hipóteses e modelos descritivos, propor explicações lógicas dentro de um grande contexto de saberes até mesmo multidisciplinares. Com isto, abrem-se novas possibilidades de uma verificação mais detalhada e com argumentos matemáticos para uma nova proposição de modelos quantitativos. Estes últimos podem resultar na comprovação ou descarte das hipóteses e explicações propostas.

## **1.1 Aspectos Gerais**

No intuito de compreender melhor os fenômenos naturais, até mesmo nos dias atuais costuma-se destacar algumas sutilezas naquilo que se compreende por Matéria e Energia. Em grande parte das análises e situações, estas entidades são tratadas sob visões distintas uma da outra, para fins operacionais. Entretanto, ainda não se sabe definir com total clareza, profundidade e rigor tais entidades.

Atualmente, muitas linhas de pesquisa as entendem como sendo manifestações distintas de um mesmo ente, sem no entanto, constituir-se uma definição plenamente esclarecedora sobre o assunto.



Apesar destes aspectos sutis, o desenvolvimento prossegue, uma vez que costuma-se estudar e aprimorar ou produzir diferentes e diversos modos de manifestações da Matéria, da mesma forma como se faz com a Energia.

À luz de teorias científicas modernas, observam-se possíveis similaridades entre esses dois aspectos, assim como interações e comportamentos de uma em relação a outra, frente aquilo que se entende por interação mútua entre ambos.

A percepção dinâmica destes fatos naturais por meio de metodologias e técnicas distintas vem permitindo avanços significativos. Como parte relativamente restrita deste contexto geral, tem-se os fenômenos elétricos (que envolvem igualmente as percepções de mundo acerca da Matéria e da Energia) que se destacam cada vez mais na evolução científico-tecnológica atual.

Juntamente a isso, existem associações e participações em transformações químicas e físicas (a Eletroquímica como Ciência que estuda intimamente uma relação mútua particular entre a Matéria e a Eletricidade). Estas conexões e atuações promovem a alteração das propriedades inerentes à Matéria (o processo químico em si, pela sua totalidade) e à Energia (as mudanças nos níveis de energia de átomos, moléculas e ligantes por meio da ação de perturbações elétricas ou eletromagnéticas, absorção e emissão espontânea de luz por um certo corpo, resultando em alterações espectrais deste último).

Da mesma forma, existem tantas possibilidades que envolvem também os conceitos de temperatura, energia interna, ligações químicas, forças da matéria, entre outros.

No que se refere ao exemplo anterior de interação Matéria-Energia em modalidades como energia elétrica e absorção/emissão de luz, promovendo mudanças físico-químicas na matéria sob investigação, especificamente se destacam fenômenos como o Cromismo. Este se relaciona com uma mudança reversível na cor de uma determinada substância. Tal alteração constitui o resultado de um processo causado por alguma forma de estímulo. Muitos materiais apresentam esta propriedade, cujo mecanismo é oriundo de diferentes tipos de perturbação<sup>1</sup>.

Com a descoberta de certos polímeros orgânicos que, devidamente tratados, apresentavam características especiais, surgiram novos materiais. Assim, no contexto da década de 1970, observou-se que alguns deles podem conduzir corrente elétrica, além de sofrerem alterações relativas à cor do material em questão devido às reações químicas e manifestações de fenômenos relacionados ao Cromismo. Com isso, deu-se início a um amplo estudo de dispositivos de natureza orgânica, inorgânica ou mista que apresentam fenômenos interessantes com estas referidas propriedades comentadas<sup>1</sup>.

Existem diferentes tipos de Cromismo, sendo os principais denominados de Termocromismo, Fotocromismo, Halocromismo, Solvatocromismo e Eletrocromismo. Este último, tema de investigação deste trabalho, é bastante estudado e pode ser definido como sendo uma como uma mudança óptica reversível em um material, induzido por uma tensão elétrica externa. A aplicação desta tensão permite o surgimento de um campo elétrico e variações na corrente elétrica que promovem alterações estruturais e nos níveis de energia moleculares. Este fenômeno ocorre na presença de espécies eletroativas, ou seja, que sofrem algum tipo de oxidação e/ou redução<sup>1, 2, 3</sup>.

Existem diferentes classificações para os materiais eletrocromicos de natureza diversa. Em um dos critérios de grande destaque, diferencia-se entre os materiais de coloração catódica e anódica. No primeiro caso, trata-se de substâncias, materiais híbridos ou compósitos que apresentam cor em seus estados reduzidos, sendo transparente (incolor) no estado oxidado. No segundo caso, são substâncias que apresentam cor em seus estados oxidados, sendo incolores no estado reduzido<sup>3</sup>.

Dentre os materiais inorgânicos de grande destaque no estudo envolvendo eletrocromismo se encontra a classe dos hexacianometalatos, cuja fórmula geral é  $M^A_j[M^B(CN)_6]_k \cdot xH_2O$  onde  $M^A$  e  $M^B$  representam metais de transição em seus diferentes estados de oxidação A e B com atomicidades j e k e “x” indica o grau de solvatação (hidratação). Um destaque especial se faz para um composto que, apesar de Ter sido bastante estudado, é ainda tema de investigação, conhecido popularmente como Azul da Prússia (PB)<sup>4</sup>, foco de estudos deste trabalho. Este foi escolhido por apresentar um intenso comportamento eletrocromico. A sigla PB indica o termo oriundo do inglês “Prussian Blue”.

O Azul da Prússia foi descoberto em 1704 por Diesbach em sua fabricação de tintas e pigmentos, sendo posteriormente usado como corante para tecidos, em pinturas e decorações, sem estudos detalhados até então<sup>5, 6, 7</sup>.

As primeiras análises a respeito da composição química e estrutura cristalina do Azul da Prússia foram realizadas a partir de 1936 por Keggin e Miles via estudos por difratometria de raios-x e padrões determinados para espécies semelhantes. Antes disso, não havia nenhum estudo prévio sobre esta classe de compostos<sup>6, 7</sup>.

## 1.2 Aspectos Estruturais e Solubilidade

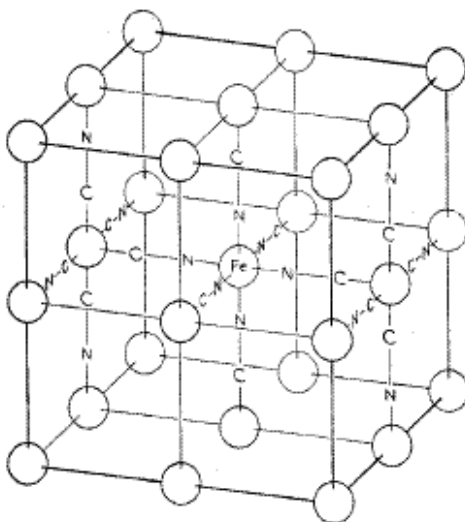
O Azul da Prússia (PB) é constituído por núcleos metálicos de ferro(II) e ferro(III) alternadamente, sendo intercalados por ligantes ciano em ponte, de modo que cada centro atômico de ferro está coordenado a seis grupos ciano. Estes últimos são ligantes de campo forte (a nuvem eletrônica do  $\text{CN}^-$  perturba fortemente os níveis de energia de campo ligante do metal e seus elétrons de valência, de modo a promover o emparelhamento destes últimos nos orbitais de menor energia), que se dispõem em um arranjo espacial octaédrico<sup>4</sup>. Tais características podem ser devidamente verificadas e observadas por meio da representação da própria cela unitária do Azul da Prússia e suas dimensões, como mostra a Figura 1.

De um modo geral, apresenta grande tendência a polimerizar e formar longas cadeias que se estendem por toda a rede cristalina do sólido resultante. Os átomos de carbono dos ligantes ciano encontram-se coordenados ao ferro(II) (spin baixo) e os átomos de nitrogênio, coordenados ao ferro(III) (spin alto)<sup>4, 5, 6, 7</sup>.

Desta forma, Keggins e Miles propuseram dois tipos de estruturas com diferentes estequiometrias, compostos por complexos contendo átomos de ferro coordenados a ligantes ciano. Os centros metálicos mostram-se em diferentes estados de oxidação, de modo a se tratar, portanto, de compostos de valência mista. Assim, tem-se o Azul da Prússia “solúvel” cuja fórmula estequiométrica é  $\text{K}^+\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$  e o Azul da Prússia “insolúvel” cuja fórmula é  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  com diferentes graus de hidratação.

Vale ressaltar que os termos “solúvel” e “insolúvel” utilizados não dizem respeito a uma solubilidade propriamente dita, mas a uma tendência do composto em peptizar (processo de transporte entre fases pelo qual passa um determinado colóide ao se misturar com uma fase dispersiva). Dessa forma, o Azul da Prússia “solúvel” quando colocado em contato com um agente dispersante, apresenta maior facilidade em se dispersar pelo meio em relação ao seu análogo. Isto ocorre devido à presença de íons potássio, bem como sua mobilidade no meio dispersante<sup>6, 8</sup>.

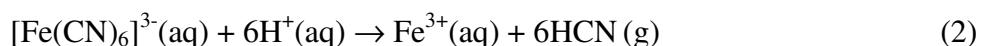
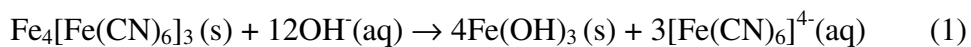
As medidas de difração de raios-x permitiram propor uma estrutura com cela unitária de dimensões de  $10,2 \text{ \AA}$  do tipo cúbica de face centrada. Tal estrutura apresenta significativos espaços vagos constituindo peneiras moleculares, de modo que também possível determinar as dimensões das ligações  $\text{Fe(II)} - \text{C}$  e  $\text{Fe(III)} - \text{N}$ . Uma representação genérica de uma cela unitária do Azul da Prússia aparece a seguir na Figura 1:



**Figura 1** – A cela unitária do Azul da Prússia e seus núcleos de ferro coordenados octaedralmente<sup>9</sup>.

A representação de uma unidade cúbica de face centrada faz-se válida tanto para o composto “solúvel” quanto para o “insolúvel”. Com isso, surgiram várias proposições estruturais, sendo que as principais sugerem, por um lado, a existência de íons de ferro(III) ou potássio nas posições intersticiais da cela unitária. Por outro lado, Ludi e seus colaboradores citam uma possível presença de moléculas de água nos interstícios sem, no entanto, a existência de qualquer espécie iônica nesta região, mas apenas em suas posições reticulares<sup>6,9</sup>.

O Azul da Prússia, em suas duas disposições estruturais, apresenta baixíssima solubilidade real em água, sendo pouco solúvel para todos os fins práticos, pois seu produto de solubilidade é da ordem de  $10^{-40}$ . Entretanto, a mesma aumenta em meios fortemente alcalino e ácido (com pH próximo de 1,0), respectivamente, de acordo com as seguintes equações:



Por meio das expressões acima, pode-se observar que em meio alcalino, o Azul da Prússia reage com as hidroxilas presentes em maior quantidade na solução para formar um precipitado verde de hidróxido de ferro(III). Este fato provoca a destruição do filme do Azul da Prússia ou sua deposição heterogênea, uma vez que a formação do composto estudado compete com a precipitação do hidróxido metálico na solução. Este processo é facilitado ainda mais visto que os íons hidroxilas apresentam grande mobilidade em meio aquoso e em alguns meios orgânicos<sup>5,6,7,8</sup>.

Por outro lado, um meio excessivamente ácido contribui para a conversão das espécies hexacianoferrato em íons ferro(III) fortemente solvatados com a seguinte liberação de pequenas quantidades de cianeto de hidrogênio. Isto provoca um aumento na solubilidade dos filmes de Azul da Prússia eletrodepositados e a conseqüente perda de estabilidade eletrocromica (durante a mudança de cor) dos mesmos<sup>5, 7, 8</sup>.

Provavelmente estas não sejam as únicas equações que expressam na sua totalidade o que ocorre em meios ácido e básico. Acredita-se também ser possível a formação de HCN em meio fortemente ácido com a liberação conjunta de íons ferro(II) e ferro(III), e não apenas este último, como propõe a equação 2. Entretanto, por falta de informações disponíveis, mencionou-se apenas as equações 1 e 2 como sendo as reações predominantes no aumento da solubilidade do Azul da Prússia.

Se o meio estiver excessivamente ácido durante a eletrodeposição, os íons ferro(III) com menor mobilidade irão competir pelos ligantes ciano com os íons hidrogênio de maior mobilidade. Esta competição pode gerar resultados indesejáveis na deposição do filme azul, bem como permitir uma pequena homogeneidade do composto recém adsorvido no substrato<sup>5</sup>.

### 1.3 Estados de Oxidação possíveis e Reações de Interconversão

O Azul da Prússia apresenta-se também sob diferentes estados de oxidação para os íons metálicos de ferro. Dessa forma, tem-se o sal de Everitt ou Branco da Prússia, que contém em sua fórmula todos os átomos de ferro no estado de oxidação igual a 2 e íons potássio que participam do balanço de cargas ( $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ )<sup>7, 8</sup>.

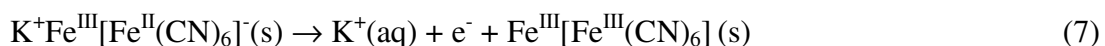
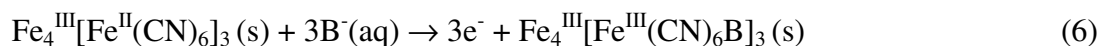
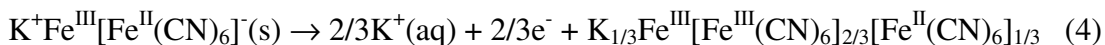
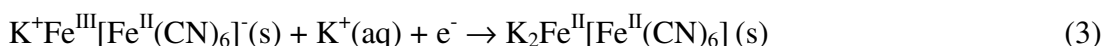
O Azul da Prússia propriamente dito contém átomos de ferro alternados no retículo entre os estados de oxidação 2 e 3. O Amarelo da Prússia contém todos seus átomos de ferro no estado de oxidação igual a 3 ( $Fe[Fe(CN)_6]$ ) e o Verde Berlim sendo um estado intermediário entre o Azul e o Amarelo da Prússia ( $K_{1/3}Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3}[Fe^{II}(CN)_6]_{1/3}$ ). Com isto, todas as fórmulas constituem representações não-estequiométricas, por se tratar de compostos que podem ter uma quantidade variável de íons e moléculas na estrutura, em todos os estados de oxidação verificados.

Todos os estados de oxidação para o Azul da Prússia apresentam composições variáveis de acordo com a mistura de sais utilizados em sínteses e caracterizações. Podem ocorrer diferentes níveis de participação iônica, dando origem a composições variáveis. Isto se dá tanto em termos da natureza do íon participante do balanceamento de cargas,

quanto da proporção em que este íon participa na composição final do composto, seja ele o Azul da Prússia ou qualquer um de seus estados de oxidação. O Verde Berlim representado anteriormente, representa o estado de oxidação do Azul da Prússia com a maior tendência em ter a sua composição química variada, em termos das proporções de íons participantes do balanço de cargas<sup>7, 8</sup>.

Estas variedades de derivados do Azul da Prússia podem sofrer reações de interconversão mediante a aplicação de determinados potenciais de oxidação ou redução controlados por meio de um potenciostato em uma cela eletroquímica.

Dessa forma, o Azul da Prússia “solúvel” pode ser convertido no Branco da Prússia aplicando um potencial de -0,2V em relação ao potencial de eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>(sat.)</sub>. O mesmo é restabelecido em um potencial superior (cerca de +0,3V dependendo da velocidade de varredura) ao anterior para formar novamente o Azul da Prússia “solúvel”. Este também pode ser convertido no Verde Berlim aplicando um potencial de +0,9V. Uma conversão ao Amarelo da Prússia também pode ocorrer sob a aplicação de um potencial de +1,2V. Vale ressaltar que o Azul da Prússia “insolúvel” também passa por estes processos de interconversão, como mostram as reações abaixo:



Na reação 3, uma vez obtido o análogo “solúvel”, aplicando um potencial adequado (já comentado anteriormente), por meio da inserção de íons potássio seguido da redução de ferro(III) para ferro(II) para manter a eletroneutralidade, forma-se o Branco da Prússia com sua devida representação diferente daquela quando se obtém o mesmo composto pela redução do Azul da Prússia “insolúvel” (reação 5). Trata-se do mesmo Branco da Prússia, mas com diferentes quantidades de íons potássio para assegurar a neutralidade elétrica<sup>7, 8</sup>. As reações representadas são reversíveis, sendo o seu sentido determinado pelo potencial aplicado.

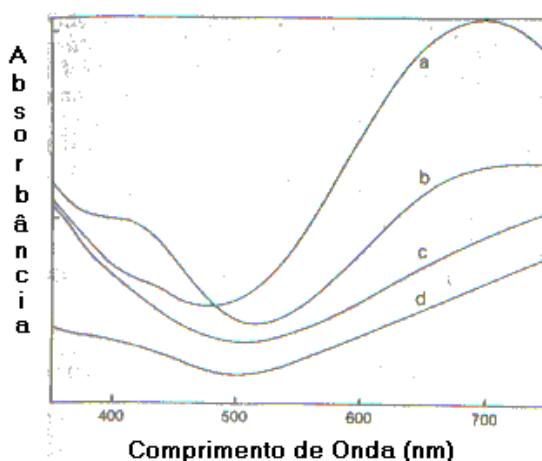
Por meio da reação 4 obtém-se o Verde Berlim e de seu processo inverso, o Azul da Prússia novamente. Já por meio das reações 6 e 7, consegue-se o Amarelo da Prússia via inserção de ânions no análogo “insolúvel” ou via eliminação de íons potássio no análogo “solúvel”. Acredita-se que ambas reações podem estar envolvidas no processo de síntese do Azul da Prússia tendo a reação inversa como predominante<sup>7, 8</sup>. O símbolo B<sup>-</sup> de uma das

equações anteriores representa um ânion qualquer que possui facilidade e tamanho adequado para se difundir ao interior do filme formado no substrato, seja ele o Azul da Prússia ou as demais formas em diferentes estados de oxidação.

Conforme os próprios nomes genéricos indicam, as substâncias geradas a partir do Azul da Prússia pelas reações anteriores apresentam cores e intensidades de absorção diferentes. Este fenômeno pode ser explicado levando em conta as possíveis transições eletrônicas entre as espécies metálicas de ferro (II) e ferro (III), transições estas envolvendo ambos os centros metálicos, bem como os ligantes ciano em ponte, conectando os tais centros. Em termos teóricos, tais transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal são conhecidas como transições de intervalência entre níveis de energia dos átomos de ferro, na unidade estrutural como um todo. Alguns outros fatores incluem, predominantemente o próprio estado de oxidação dos centros de ferro e as reações de oxirredução das quais participam, já que as espécies em cada estado redox propicia cores e intensidades diferenciadas e peculiares<sup>9</sup>.

Aliado a isso, soma-se a contribuição dos ligantes ao se coordenarem ao metal, pois estes interferem na diferença entre os níveis de energia eletrônicos do metal, por transições de transferência de carga ligante-metal. Consequentemente, tem-se uma mudança na energia equivalente a certas transições eletrônicas e, portanto, no comportamento da substância na presença da luz visível<sup>9, 10, 11</sup>.

A figura a seguir apresenta as principais regiões de absorção de luz na região visível para todos os estados de oxidação possíveis para o Azul da Prússia:



**Figura 2** – Espectros de Absorção na região do Visível para todos os estados de oxidação em meio aquoso: (a) Azul da Prússia em +0,3V; (b) Verde Berlim em +0,9V; (c) Amarelo da Prússia em +1,2V; (d) Sal de Everitt em -0,2V vs Ag / AgCl / KCl(sat.)<sup>12</sup>

É importante ressaltar que as transições de transferência de carga ligante-metal aparecem bem definidas em intensas bandas nas regiões de menor comprimento de onda. Por outro lado, a intensa cor observada para o Azul da Prússia e derivados se dá predominantemente pelas transições de intervalência, observadas pelas intensas bandas de absorção na região de comprimentos de onda maiores (a partir de 600nm).

Sendo que os átomos de ferro(II) apresentam um número maior de elétrons do que os de ferro(III), ligados entre si por meio dos ligantes ciano em ponte, estes átomos de ferro(II) de spin baixo, tendem a transferir um elétron para os átomos de ferro(III) de spin alto, por intermédio destas ligantes em ponte, que conectam os centros metálicos. Trata-se então, de um processo dinâmico envolvendo os centros metálicos e os ligantes ciano. Esta transferência de elétrons entre os átomos de ferro ocorre por meio de diversas transições entre níveis de energia das espécies envolvidas, responsáveis pelas transições de intervalência.

Este tipo de transição se faz bastante notável devido ao elevado grau de absorção de luz, promovendo as intensas bandas observadas em comprimentos de onda maiores, além da intensa variação de absorbância nesta mesma região, ao se variar os estados de oxidação possíveis para o Azul da Prússia. Estas variações intensas nas bandas de absorção, juntamente aos diferentes estados de oxidação, são tipicamente características destas transições de intervalência.

Apesar de intensas, as transições de transferência de carga ligante-metal observadas em comprimentos de onda menores tendem a variar em menor escala com as variações nos estados de oxidação, ao contrário do que se observa para o tipo de transição anterior.

Os mais variados estudos espectroscópicos já foram realizados para o Azul da Prússia e seus análogos com diferentes estados redox. Dessa forma, determinou-se que o Azul da Prússia apresenta uma pequena banda de absorção no UV próximo e uma intensa banda com grande absorbância entre 650nm e 700nm (correspondente ao vermelho no espectro eletromagnético da luz visível). Tal fato está de acordo com o esperado experimentalmente e por meio das transições de intervalência<sup>9, 10</sup>.

Assim, uma determinada substância absorve luz em um dado comprimento de onda de forma que, o que é transmitido ou refletido é a soma das radiações nos demais comprimentos de onda, correspondendo visualmente a uma cor “complementar” àquela referente à luz que foi absorvida<sup>10</sup>.



Pela figura 2 anterior, nota-se que o Azul da Prússia absorve luz na região equivalente ao vermelho. Dessa forma, o que se observa são os demais comprimentos de onda transmitidos ou a cor “complementar” a do vermelho em menores comprimentos de onda que, neste caso, corresponde ao azul. A situação é a inversa para o Amarelo da Prússia e o Verde Berlim, pois absorvem em pequenos comprimentos de onda e transmitem nas regiões de transição amarelo-vermelho e verde-amarelo. Já o Branco da Prússia não apresenta nenhuma banda de absorção no visível, transmitindo toda a luz entre 400nm e 700nm, sendo portanto, incolor<sup>10, 11, 12</sup>.

#### 1.4 Condutividade dos Filmes de Azul da Prússia e Algumas Aplicações Gerais

Esta é uma característica fundamental do Azul da Prússia e seus compostos em diversos estados redox, pois permite uma ampliação de suas principais aplicações em diversos ramos do conhecimento, como na própria eletroquímica. Assim, os hexacianometalatos de um modo geral, possuem uma considerável condutividade elétrica na faixa dos semicondutores, se enquadrando perfeitamente nesta classe de materiais em termos de propriedades elétricas<sup>12</sup>.

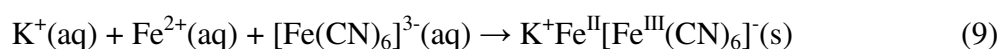
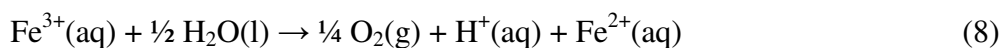
O fato do Azul da Prússia ser um semicondutor pode ser explicado pela possibilidade de transições eletrônicas discretas, além das transições de intervalência comentadas anteriormente, em grandes intensidades, na sua estrutura de um modo geral. Entretanto, não pode ser plenamente explicado pela Teoria de Bandas, uma vez que os elétrons não se apresentam deslocalizados por toda a estrutura cristalina<sup>12</sup>.

Em termos quantitativos, o Azul da Prússia, seja na forma de filme ou não, apresenta valores de condutividade próximos  $220 \text{ nS/cm}$ <sup>12</sup>. Este valor encontra-se conforme o esperado na faixa de materiais semicondutores, pois estes apresentam condutividades entre  $1,0 \text{ pS/cm}$  e  $1,0 \text{ S/cm}$ . Os materiais com condutividades inferiores a  $1,0 \text{ pS/cm}$  são considerados isolantes e acima de  $1,0 \text{ S/cm}$ , são considerados condutores<sup>12, 13, 14</sup>.

Juntamente com os fatores citados anteriormente, as reações de oxirredução ocorrem em faixas relativamente pequenas de potencial ( $-0,2\text{V}$  a  $+1,2\text{V}$ ). Leva-se em conta que podem ocorrer a formação de compostos em quatro diferentes estados de oxidação neste intervalo, sendo o Branco da Prússia e o Azul da Prússia os mais estáveis. A energia para alcançar o nível de Fermi e dar início à interconversão entre os sólidos é relativamente baixa e fácil de ser conseguida<sup>12</sup>.

A síntese eletroquímica do Azul da Prússia é favorecida por critérios de boa condutividade elétrica e também do ponto de vista termodinâmico. Assim, no meio reacional contendo uma mistura dos precursores e o respectivo conjunto de três eletrodos (já comentado anteriormente), a água sofre oxidação no eletrodo auxiliar liberando gás oxigênio e os precursores metálicos de íons férrico e ferricianeto em solução sofrem redução no eletrodo de trabalho sobre um substrato condutor, gerando espécies de valência mista<sup>12</sup>.

A seguir, tem-se a representação das equações químicas que ilustram este processo, neste caso, para o Azul da Prússia “solúvel”:



As etapas de síntese envolvendo o Azul da Prússia “insolúvel” seguem o mesmo modelo e o mesmo raciocínio, exceto pela inserção de íons de metais alcalinos para o balanço de cargas, como no caso da variante “solúvel”<sup>12</sup>.

Este processo necessita de adição e subsequente absorção de energia para ocorrer, mas é compensado pela energia liberada na formação do retículo cristalino do sólido em geral (apesar da diminuição da entropia do sistema). Dessa forma, o balanço energético total para a formação do Azul da Prússia é favorável, pois a energia livre de Gibbs para o processo global, envolvendo a combinação das reações 8 e 9, é de  $-177 \text{ kJ/mol}$ . Trata-se do valor da energia livre da reação global, uma vez combinadas as reações anteriores. Com isso, tem-se de um processo espontâneo. Como a reação de deposição ocorre na superfície do eletrodo, após depositado o Azul da Prússia, este permanece adsorvido nos respectivos sítios de adsorção do substrato. O filme pode ser removido por meio da atuação de algum agente químico que altere as interações ao nível de superfície<sup>12</sup>.

As aplicações do Azul da Prússia, seus análogos e derivados são das mais diversas possíveis tendo sido usado por longo tempo como pigmento e corante para tecidos. Da mesma forma, participou também ativamente nas indústrias de tinta (o Azul da Prússia “solúvel”) se misturando de forma homogênea ao meio dispersante e melhorando a qualidade de determinados tipos de tintas<sup>6, 7, 8</sup>.

Por outro lado, tem sido grande tema de pesquisas em Eletrocromismo nos dias atuais por meio de combinações com outras substâncias para formar dispositivos, além de vasta pesquisa sobre a estabilidade de filmes de Azul da Prússia em diferentes pH's menores do que 7,0, ou seja, diferentes graus de acidez e diversos tipos de soluções ácidas<sup>13</sup>.

Algumas outras aplicações incluem o uso em sensores e microsensores biológicos, relacionados à detecção de açúcares<sup>8</sup>, estudo de baterias secundárias de lítio como fonte extra de suprimento de energia para futuros automóveis e veículos elétricos<sup>14</sup>, detector de peróxido de hidrogênio e seus derivados em um determinado meio seguido do monitoramento de águas residuais e em alguns ensaios enzimáticos com interesse Bioquímico<sup>15</sup>.

Uma outra aplicação importante consiste na produção de medicamentos visando a desintoxicação do organismo exposto a algum tipo de material radioativo (como o CsCl, por exemplo) atuando por co-precipitação do Azul da Prússia “solúvel” tendo a espécie  $\text{Cs}^+$  (do isótopo-137 do cério) como contra-íon semelhante ao mecanismo de atuação de outras peneiras moleculares e resinas de troca iônica<sup>16</sup>, dentre outras vastas aplicações.

## **1.5 Técnicas Espectroeletroquímicas**

### **1.5.1 Voltametria Cíclica**

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, realizadas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de, pelo menos, dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente, sendo a curva corrente-potencial chamada de voltamograma<sup>17</sup>.

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria são do tipo eletrolítica e contém de dois a três eletrodos (de trabalho, referência e auxiliar). Os compartimentos com três eletrodos são os mais utilizados, já que no caso do uso de dois eletrodos, tem-se uma passagem de corrente elétrica significativa no eletrodo de referência, o que permite uma alteração na sua composição, podendo ocasionar a sua inutilização. Dessa forma, para contornar o problema, utiliza-se um terceiro eletrodo (o auxiliar). Uma vez que as técnicas voltamétricas tiveram na polarografia o seu estudo inicial, em muitas ocasiões utiliza-se o eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho<sup>17</sup>.

Os potenciostatos/galvanostatos constituem um sistema eletrônico responsável por aplicar uma certa diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos de trabalho e de referência (geralmente calomelano saturado ou prata-cloreto de prata-solução saturada de cloreto de potássio). O sistema eletrônico diretamente conectado ao eletrodo de referência tem uma elevada impedância/resistência que impede o surgimento de uma corrente elétrica significativa neste último.

Um eletrodo de referência adequado deve apresentar um potencial estável com o tempo e com a temperatura, além de ser não-polarizável (a carga injetada escoa através da interface sendo transferida para alguma espécie em solução, assumindo-se um processo infinitamente rápido). O potencial não deve se alterar de forma significativa por pequenas perturbações no sistema, como no caso da passagem de uma corrente pequena. Tendo isto em vista, as reações de oxirredução acontecem nos eletrodos de trabalho e auxiliar, de modo que estes últimos se polarizam e assim, tem-se início todo o processo eletroquímico<sup>17, 18</sup>.

Para os devidos fins ilustrativos do funcionamento da técnica, considera-se uma reação genérica representada a seguir como:



De modo que o termo “Ox” representa uma espécie oxidada qualquer e “Red” designa a espécie resultante da redução de “Ox” com a injeção de “*n*” elétrons em um dado eletrodo. Esta reação também pode acontecer no sentido inverso, com “Red” transferindo “*n*” elétrons para um certo eletrodo e se convertendo na espécie “Ox”, estando estas duas reações em sentidos opostos, em condições de equilíbrio químico. Deve-se considerar também, que se faz o uso da cela comum contendo os três eletrodos, a solução eletrolítica como sendo constituída por um reagente “Ox” em concentrações relativamente pequenas e um eletrólito suporte que garante uma condutividade elétrica elevada<sup>18</sup>.

Uma vez citadas as condições anteriores, varia-se o potencial inicial (*E<sub>i</sub>*) com velocidade de varredura (*v*) constante entre os eletrodos de trabalho e referência até um potencial final (*E<sub>f</sub>*), retornando à mesma velocidade, ao valor inicial<sup>18</sup>.

Esta programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho pode ser representada por um gráfico ilustrativo da perturbação aplicada ao sistema, tendo, no eixo das abscissas, o tempo total de varredura de potenciais entre *E<sub>i</sub>* e *E<sub>f</sub>* e, no eixo das ordenadas, os potenciais de varredura, gerando um padrão gráfico de onda triangular. Neste, o potencial aumenta até um certo valor em determinado período e, posteriormente,

diminui constantemente no período subsequente, de forma linear assim como no início do experimento<sup>18</sup>.

É importante ressaltar que todos os parâmetros de reta para ambas as retas que formam a onda triangular, se mantêm constantes em termos do valor absoluto de inclinação da reta, mudando apenas o sentido da mesma de ascendente para descendente<sup>18</sup>.

Assim, a equação que descreve a trajetória de potencial, adquire a seguinte forma característica de uma equação de reta:

$$E = E_i - vt \quad (11)$$

Sendo “ $t$ ”, o tempo contado a partir do início da varredura, “ $v$ ” a velocidade de varredura e “ $E$ ” o potencial final com “ $E_i$ ” sendo o potencial inicial na aplicação da perturbação<sup>18</sup>.

A medida experimental consiste em um gráfico de variação da corrente em função do potencial. Em termos de velocidades de varredura, empregam-se valores que variam de 10 mV/s até 10 kV/s, sendo usual trabalhar entre 20 e 200 mV/s. O valor adotado para esta velocidade certamente influi em vários aspectos do voltamograma obtido, em termos da posição das correntes máximas de pico (anódico e catódico), assim como seus valores máximos, dentre outros<sup>18</sup>.

Além das condições experimentais comentadas, a escolha dos parâmetros eletroquímicos para a realização da Voltametria Cíclica se fazem também de suma importância. Dessa forma, seleciona-se uma determinada faixa de potenciais de varredura em relação ao eletrodo de referência, assim como a velocidade de varredura e o número de ciclos desejados para o estudo da reação em questão em determinada “janela” de potencial. Assim que estes parâmetros são devidamente selecionados, tem-se início o procedimento, cuja perturbação externa por meio de um potenciostato é dada na forma de um gráfico de onda triangular, comentado anteriormente.

Se, no começo da aplicação, nenhuma quantidade significativa de alguma espécie eletroativa presente na solução foi submetida a um processo redox, a corrente detectada durante a varredura de potencial é muito pequena e relativamente constante. A mesma é atribuída em partes, a uma polarização dos eletrodos de trabalho e auxiliar, assim como uma possível formação de uma região de dupla camada elétrica e difusão das espécies eletroativas para a superfície dos eletrodos. Isto ocorre por gradientes de concentração e potenciais químico e eletroquímico, segundo as leis que regem os processos de transferência de massa de eletrólitos presentes na solução eletrolítica no sentido da superfície dos eletrodos<sup>18, 19</sup>.

No decorrer da varredura de potenciais, em um dado instante e potencial, a quantidade de espécies eletroativas que recebem ou transferem elétrons na interface eletrodo-solução torna-se significativa ao ponto dos elétrons que chegam à superfície do eletrodo serem imediatamente transferidos para a espécie na solução próxima ao eletrodo, reduzindo esta última. No outro eletrodo, uma dada espécie reduzida alcança a superfície rapidamente, transferindo na sequência, elétrons para o eletrodo, de modo a oxidar-se<sup>19</sup>.

No intervalo de potenciais nos quais os fenômenos citados ocorrem dinamicamente, tem-se como resposta no voltamograma, o aparecimento de picos de corrente anódica ou catódica que, em um dado potencial, atinge o seu valor máximo de corrente. Posteriormente, inicia-se o seu decréscimo, à medida que a varredura prossegue, até uma certa intensidade na qual permanece aproximadamente constante novamente<sup>19</sup>.

Se, neste mesmo intervalo de potenciais escolhido para o estudo da reação em questão, acontecer mais algum processo de oxidação ou redução, mais um pico de corrente surgirá da mesma forma como comentado no parágrafo anterior.

Uma vez encerrada a varredura em um dos sentidos (do potencial mais negativo para o mais positivo), tem-se a leitura no sentido oposto, quando então a corrente detectada no voltamograma muda, simetricamente ou não, de uma escala positiva para a negativa ou vice-versa. Devido a esta alteração de perturbação, inicia-se agora a “caminhada” no sentido oposto ao anterior e com os mesmos processos descritos anteriormente até retornar ao patamar inicial do experimento. A diferença é que, neste caso, os processos redox são os inversos àqueles descritos anteriormente, com as reações também acontecendo no sentido contrário. Como as espécies em questão sofrem oxidação e redução em um processo cíclico de varredura de potenciais, a técnica ficou conhecida, por isso, como Voltametria Cíclica<sup>19</sup>.

As reações e processos eletroquímicos, com raras exceções, tendem a ser bastante complexos e de compreensão relativamente difícil, principalmente no caso de materiais semicondutores, polímeros orgânicos condutores, compósitos, dentre outros, nos quais muitas etapas de reação e diferentes possibilidades de interpretação são apresentados.

Entretanto, por ser uma técnica altamente versátil sob vários aspectos, a Voltametria Cíclica permite realizar previsões qualitativas e quantitativas acerca da estabilidade eletroquímica do material estudado, independente de sua classificação. Isto porque se uma dada substância eletrodepositada sobre uma superfície de um eletrodo qualquer (eletrodos modificados, por exemplo) apresentar um perfil voltamétrico constante após um determinado número de ciclos aplicados (sobreposição dos picos de corrente

catódico e anódico), significa que a substância ou o material em questão possui uma elevada estabilidade frente às variações constantes de potencial aplicado.

Caso contrário, após vários ciclos, os picos não mais se sobrepõem, sendo continuamente menores, ou seja, com valores máximos de corrente de pico diminuindo progressivamente. Isto representa uma decomposição ou degradação do material à medida que o potencial é alterado ciclicamente, podendo gerar subprodutos de reação que sejam eletricamente neutros e de difícil determinação. Além disso, podem não apresentar atividade elétrica considerável, ou não serem espécies eletroativas e, com isso, os valores máximos de corrente de pico tendem a decair.

Os processos eletroquímicos, em geral, são comumente classificados de acordo com suas respectivas reversibilidades. Assim, existem reações redox com comportamento voltamétrico típico de sistemas perfeitamente reversíveis, outros processos plenamente caracterizados como sendo do tipo irreversível e uma terceira classe, mais comum, de reações quase-reversíveis. No intuito de classificar diferentes tipos de materiais com mais variada natureza do ponto de vista eletroquímico, desenvolveu-se esta distinção.

Entre as três classes, os sistemas metálicos em equilíbrio com sais do respectivo metal, são aqueles que costumeiramente apresentam processos do tipo perfeitamente reversíveis, sendo a maioria restante, geralmente caracterizada por reações irreversíveis ou quase-reversíveis.

Por meio de técnicas voltamétricas, desenvolveram-se alguns critérios de reversibilidade para tornar possível esta distinção entre os sistemas. Os principais critérios obtidos de um voltamograma do material analisado incluem a razão entre as correntes de pico catódica e anódica ser necessariamente igual ou muito próximo de 1 (um) para um processo perfeitamente reversível<sup>18</sup>.

A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico deve ser igual ou muito próximo a +0,059V, com estes mesmos potenciais sendo independentes da velocidade de varredura ( $v$ ) e também independentes das concentrações iniciais das espécies eletroativas em solução<sup>18</sup>.

A Voltametria Cíclica é largamente utilizada como critério de diagnóstico dos processos que acontecem na interface eletrodo-solução. Ao levar em conta algumas variáveis como a velocidade de varredura e os potenciais inicial e final, é possível identificar processos de oxidação, redução e, até mesmo, de adsorção/dessorção e determinar qualitativamente se estes acontecem em uma ou várias etapas, assim como sua reversibilidade<sup>18, 19</sup>.

É uma técnica bastante versátil, de fácil manuseio, com fornecimento de informações satisfatórias em termos de caracterização eletroquímica, além de ser bastante popular e útil nas pesquisas e grupos acadêmicos de todo o mundo<sup>18, 19</sup>.

### 1.5.2 Espectrocronoamperometria

Esta técnica também demonstra alta versatilidade, sendo usada na caracterização de diversos e diferentes fenômenos eletroquímicos em materiais de naturezas distintas. Conforme sugere o próprio nome, consiste na realidade, da realização de experimentos em etapas que incluem a detecção de oscilações de corrente elétrica em função do tempo da aplicação. O registro dos dados ocorre em um potenciostato típico, no mesmo instante que se detecta variações espectrais do material analisado em um certo eletrodo modificado em função do tempo, para um dado comprimento de onda específico da luz incidente sobre a substância<sup>18</sup>.

Uma vez que as alterações na corrente aplicada simultaneamente às mudanças em uma dada característica espectral do material, são verificadas como instrumento de estudo e análise eletroquímica, esta técnica é mais comumente usada em vários estudos. Estes envolvem Eletrocromismo, materiais eletrocromicos, fotocromicos e dispositivos de natureza óptoeletrônica. De maneira análoga, tais verificações abrangem também outros fenômenos que estejam envolvidos com alterações espectrais associadas a uma determinada perturbação elétrica imposta externamente ao sistema em estudo. Esta perturbação elétrica ocorre por meio de uma fonte externa de energia ou via algum fenômeno fotovoltaico.

As oscilações elétricas impostas externamente ao sistema ocorrem, neste caso, por meio de variações abruptas do potencial aplicado em intervalos de tempo bem definidos. Dessa forma, tem-se uma perturbação que pode ser representada por um gráfico do potencial aplicado em função do tempo, de modo que o potencial inicial ( $E_i$ ) se mantém constante no início do experimento e, após um certo intervalo de tempo previamente programado, se altera imediatamente para um potencial final ( $E_f$ ). Este permanece novamente constante, com a resposta de variações de corrente em função do tempo sendo simultaneamente detectada pelo potenciostato, junto às mudanças espectrais por meio de um espectrofotômetro acoplado<sup>18</sup>.

As mudanças abruptas de potencial aplicado neste tipo de experimento são comumente chamadas de saltos potenciostáticos. Uma vez devidamente programado o



potenciostato e o espectrofotômetro para operarem em sincronia com os devidos parâmetros eletroquímicos já estabelecidos, executam-se um número devidamente escolhido de saltos potencioestáticos no eletrodo de trabalho. Para tanto, parte-se de um potencial inicial em que não há circulação significativa de corrente pelo sistema, passando instantaneamente a um potencial em que a corrente esteja localizada no limite difusional das espécies em solução<sup>18</sup>.

Como o nome da técnica é oriunda do gráfico de resposta obtido, neste caso, de oscilações de corrente em função do tempo do experimento, é então chamada de cronoamperometria ou espectrocronoamperometria, quando associado simultaneamente, a mudanças espectrais no eletrodo de trabalho juntamente às oscilações elétricas provocadas<sup>18</sup>.

Em muitos experimentos relacionados ao eletrocromismo, existe uma prática bastante comum, que consiste em realizar um salto potencioestático como descrito no parágrafo anterior, de um potencial  $E_i$  para outro  $E_f$  em intervalos de tempo bem definidos. Subsequentemente, programa-se o equipamento para realizar um outro salto de potencial partindo de  $E_f$  e retornando para  $E_i$ , também em um intervalo de tempo devidamente programado<sup>18</sup>.

Estas tarefas podem ser impostas ao potenciostato em uma série de seqüências desejadas, de acordo com o tempo total do experimento e o intervalo entre cada salto bem determinado. Assim, esta tarefa de alterar o potencial de  $E_i$  para  $E_f$  e, posteriormente, retornar ao potencial inicial partindo de  $E_f$ , denomina-se saltos potencioestáticos duplos<sup>18</sup>.

Dessa forma, quando se aplica um salto potencioestático, o potencial passa por uma variação abrupta, como já dito. Uma vez que, com esta alteração, os níveis energéticos do eletrodo de trabalho (devidamente alterados em suas posições por causa da aplicação de energia via potencial  $E_i$  e campos elétricos oriundos da injeção ou retirada de cargas), passam por novas mudanças em suas posições (já que existe uma variação da energia potencial elétrica por unidade de carga e, conseqüentemente, oscilações de campo elétrico presentes), tem-se como resposta inicial à variação do potencial, uma mudança igualmente abrupta na corrente. Com a manutenção do novo potencial a um nível constante por certo intervalo de tempo, tende a reduzir-se gradativamente com o tempo até se tornar constante enquanto um outro salto potencioestático não for realizado<sup>18</sup>.

É importante ressaltar que, o sentido em que os picos de corrente aparecem no gráfico do potenciostato, depende da oscilação de potencial de um valor  $E_i$  para  $E_f$  ou vice-versa, sendo que, no primeiro caso, surgem picos de corrente com sinal positivo (oxidação

do material) e no segundo, picos de corrente com sinal negativo (redução ao estado anterior)<sup>18</sup>.

Uma vez que estas alterações elétricas afetam diretamente o comportamento espectral de filmes ou materiais com alguma substância eletrodepositada no eletrodo modificado, tais mudanças são geralmente detectadas em um comprimento de onda fixo de luz. Neste último, sabe-se que a substância em questão possui maior absorção de radiação, variando-se os resultados obtidos de absorbância em função do tempo do experimento. De forma análoga, pode-se detectar resultados na forma de algum outro parâmetro como a transmitância, reflectância, entre outros, dependendo da finalidade do estudo em questão.

### **1.6 Parâmetros Eletrocromicos e Justificativa do Projeto de Dissertação**

Um estudo e verificação das propriedades eletrocromicas de filmes de Azul da Prússia depositados na superfície de um substrato condutor na formação de eletrodos modificados (vidros condutores como por exemplo, vidros dopados com óxido de índio e estanho (ITO)), é possível e bastante viável, sendo necessário conhecer os principais parâmetros eletrocromicos envolvidos. Para isso, usa-se comumente a análise espectroscópica simultânea à aplicação de potencial, ou seja, a chamada espectroscopia *in situ*.

O “tempo de resposta” é um parâmetro bastante comum e utilizado para o estudo de materiais eletrocromicos, uma vez que consiste na medida do intervalo de tempo que necessita um certo objeto ou substância eletrodepositada para alterar a sua coloração após a aplicação de um dado potencial elétrico. Além deste último, sua determinação depende de outros fatores como a condutividade iônica do eletrólito, acesso e movimentação dos íons para regiões eletroativas (difusão iônica), espessura e morfologia dos filmes sintetizados<sup>20</sup>. Os detalhes técnicos referentes à metodologia adotada na realização da medida deste parâmetro encontram-se posteriormente, no âmbito dos Resultados e Discussões.

Estes fatores se manifestam de um modo global, nos formatos e resultados experimentais conseguidos principalmente através da Voltametria Cíclica e Espectrocronoamperometria. A estimativa deste intervalo de coloração é definida pelo tempo necessário, em um filme, para a transmitância espectral (via Espectrofotometria na região de UV-Vis) diminuir a 2/3 do valor inicial (escurecimento) e, analogamente, o tempo de clareamento é o gasto para a transmitância aumentar a 2/3 do valor inicial. Dessa forma, quanto menor for o tempo de resposta a esta perturbação com boa acomodação das

espécies, melhores as características elétricas e espectrais do filme para propósitos de uso científico e tecnológico<sup>20</sup>.

A “estabilidade eletrocromica” está associada a uma aplicação de um grande número de saltos duplos de potencial para verificar a estabilidade aos ciclos de carga e descarga de um certo material. Dessa forma, relaciona-se com uma resistência à degradação do par redox ativo, sendo que a diminuição desta grandeza resulta em mudanças em outros parâmetros (contraste óptico por exemplo) devido à oxidação ou redução irreversíveis em potenciais extremos, com interferências desfavoráveis como a destruição do filme ou sua dispersão heterogênea sobre o substrato<sup>3</sup>.

O “contraste óptico” é outro parâmetro importante sendo definido como uma mudança na porcentagem de transmitância ( $\% \Delta T$ ) em um comprimento de onda específico da luz visível, associado às variações máximas da transmitância, onde o material apresenta o maior contraste óptico. Estas determinações se referem à luz visível, uma vez que o olho humano atua como o principal detector, se a sua aplicação visa os Dispositivos Eletrocromicos<sup>3</sup>.

A “densidade óptica” ( $\Delta OD$ ), ou melhor, sua variação em intervalos bem definidos, é tecnicamente descrita como sendo o logaritmo de base 10 da razão das transmitâncias máximas relativas aos estados claro e escuro, ou de forma análoga, aos estados incolor e colorido respectivamente. Do ponto de vista gráfico, isto é igual a uma variação das absorbâncias entre as regiões de escurecimento e clareamento ( $\Delta Abs$ ), sendo estimado numericamente por este método, levando em conta tal fato em boa parte das pesquisas<sup>3, 21</sup>.

A “eficiência eletrocromica” constitui uma das mais significativas e importantes medições em Eletrocromismo, sendo imprescindível em qualquer caracterização desta natureza. Trata-se de uma ferramenta prática para medir o desempenho de um material eletrocromico por meio de uma escala diferenciada. Esta grandeza determina a quantidade de mudança na densidade óptica ( $\Delta OD$ ) induzida em função da carga elétrica ( $Q$ ) injetada ou ejetada por unidade de área do filme eletrodepositado, ou seja, a quantidade de carga necessária para produzir a mudança óptica, sendo dado por:

$$\eta = \Delta OD / Q = \log(T_{claro}/T_{escuro}) / Q \quad (12)$$

onde  $\eta$  representa a eficiência eletrocromica em um dado comprimento de onda da luz visível (em  $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ),  $Q$  é a carga de oxidação ou redução,  $T_{claro}$  e  $T_{escuro}$  são as transmitâncias nos estados incolor e colorido e o  $\Delta OD$  representa a densidade óptica relativa, sendo uma grandeza adimensional. A sua escala de medida é tida como diferenciada pelo fato de que, na maioria das vezes, as determinações que envolvem

desempenho e rendimento são dadas em termos relativos ao valor máximo de 100%. Entretanto, nesse caso, tem-se uma medida com unidades próprias cujos padrões não se baseiam em porcentagens, apesar de medir, sob certos aspectos, o rendimento de um dado material eletrocromático<sup>3</sup>.

A equação 12 pode ser deduzida levando em conta a associação de fenômenos elétricos e ópticos simultâneos, com as devidas perturbações e oscilações físicas observadas em termos de variações espectrais como consequência de uma dada variação de campo elétrico nos filmes depositados em substratos transparentes de vidro ITO<sup>22</sup>.

Por aproximação, as oscilações espectrais podem ser descritas pela conhecida lei de Lambert-Beer, em que se tem:

$$A = OD = \xi \cdot b \cdot c \quad (13)$$

Onde “A” representa a absorbância, “OD” a densidade óptica que é equivalente à absorbância enquanto parâmetro espectral de análise, “ $\xi$ ” a absortividade molar, “b” o caminho óptico e “c” a concentração de espécies ópticas ativas de interesse, depositadas na superfície do substrato condutor.

É importante ressaltar que, na lei de Lambert-Beer aplicada aos substratos condutores com filmes eletroativos depositados, o caminho óptico “b” equivale à espessura total do filme depositado em analogia à distância percorrida pelos feixes de luz ao atravessar uma cubeta contendo alguma substância com propriedades ópticas. No caso de eletrodos modificados em ITO, esta distância coincide com a espessura total do filme por onde a luz atravessa e interage até alcançar o detector do espectrofotômetro.

Sabe-se que, invariavelmente, para concentrações inferiores a 0,01 mol/L, no qual a lei é perfeitamente válida, tem-se que a absorbância ou densidade óptica, é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas. Uma vez que os estudos espectroscópicos de eletrodos modificados se dá *in situ*, com as devidas oscilações de corrente e espectrais acontecendo simultaneamente no local estudado, tem-se as devidas taxas de variação de absorbância e concentração de uma dada espécie de interesse depositada, em função do tempo de aplicação das perturbações (modo de estudo cinético), de modo que:

$$d(OD)/dt = \xi \cdot b \cdot dc/dt \quad (14)$$

sendo as alterações devidamente expressas em termos da derivada primeira da densidade óptica e da concentração, ambas em função do tempo.

Na análise da parte elétrica do sistema, pode-se definir a densidade de cargas “Q” como sendo a variação de cargas “dq” por unidade de área do substrato condutor “dS”.

Assim, por análise dimensional, sabe-se que a densidade de cargas possui dimensões dadas por coulomb por metro quadrado ( $C/m^2$ ).

Retornando à lei de Beer, nota-se que o produto do caminho óptico pela concentração ( $b \cdot c$ ), possui dimensões de  $mol/m^2$ , estando o caminho óptico em metros e a concentração em  $mol/m^3$ .

Por meio da constante de Faraday ( $F$ ), estabelece-se via análise dimensional, uma relação matemática, teórica e qualitativa entre as partes elétrica e óptica do sistema verificado, uma vez que o produto da constante  $F$  pelo produto do caminho óptico e concentração, possui as dimensões de densidade de cargas “ $Q$ ”, pois o produto de “ $mol/m^2$ ” por “ $C/mol$ ” fornece “ $C/m^2$ ”. Dessa forma, o que foi comentado pode ser expresso como a seguir:

$$Q = dq/dS = z \cdot b \cdot c \cdot F \quad (15)$$

Donde “ $z$ ” é a carga absoluta (estado de oxidação) envolvida nos processos de oxirredução e “ $F$ ” é a constante de Faraday. Rearranjando, tem-se que:

$$b \cdot c = Q / z \cdot F$$

Da mesma forma que na lei de Beer, deve-se considerar as taxas de variação de concentração e absorbância em função do tempo. O mesmo vale para a densidade de cargas, uma vez que esta também varia simultaneamente com a absorbância e a concentração das espécies de interesse em função do tempo, nos experimentos *in situ*. Assim, tem-se:

$$b \cdot dc/dt = dQ/dt \cdot 1 / z \cdot F \quad (16)$$

no qual a derivada primeira se faz válida tanto para as oscilações de concentração quanto para as de densidade de cargas.

Dessa forma, acoplando-se as equações 14 e 16, consegue-se obter a seguinte relação direta entre as variações de densidade óptica e de densidade de cargas:

$$d(OD)/dt = \xi \cdot dQ/dt \cdot 1 / z \cdot F \quad (17)$$

Levando em conta que os experimentos de cronoamperometria detectam variações da densidade de corrente “ $j$ ” em um gráfico de corrente em função do tempo ponto a ponto, a equação 17 fica melhor representada em função da densidade de corrente “ $j$ ”, que é dada pela derivada primeira da densidade de cargas em função do tempo ( $dQ/dt$ ). A equação 17 fica:

$$d(OD)/dt = (\xi / z \cdot F) \cdot j \quad (17 a)$$

Uma vez que o filme depositado ocupa uma quantidade específica de sítios ativos do substrato condutor ITO, faz-se necessário o conhecimento da quantidade de sítios

ópticos ativos ocupados integralmente pela espécie eletroativa estudada “ $m$ ”, quantidade esta dada em mols da substância de interesse em um dado intervalo de tempo infinitesimal “ $dt$ ”.

Assim, a quantidade de sítios ocupados integralmente pelo filme, “ $m$ ”, é diretamente proporcional à variação de concentração da substância considerada, bem como proporcional à espessura do filme, “ $b$ ” (ou caminho óptico) e à área do eletrodo, “ $S$ ”.

Dessa forma, as variações na concentração acarretam variações na quantidade de sítios, de modo que tem-se:

$$\Delta c = \Delta m / b \cdot S \quad (18)$$

onde  $\Delta c$  representa variações de concentração,  $\Delta m$  são as variações nas quantidades de sítios ópticos ativos dado em mols, “ $b$ ” é a espessura do filme e “ $S$ ” é a área do eletrodo.

Levando-se em conta o acoplamento das equações 15 e 17, obtém-se a seguinte expressão matemática:

$$\Delta Q = z \cdot \Delta m \cdot F / S \quad (19)$$

ou  $\Delta m = \Delta Q \cdot S / z \cdot F$

Novamente, retornando à lei de Beer, têm-se as seguintes etapas de acoplamento das equações 13, 18 e 19 conforme abaixo:

$$\Delta OD = \xi \cdot b \cdot \Delta c \text{ (substituindo 18 em 13), tem-se}$$

$$\Delta OD = \xi \cdot \Delta m / S \text{ (acoplando com a equação 19), tem-se}$$

$$\Delta OD = \xi \cdot \Delta Q / z \cdot F$$

Rearranjando a última expressão e considerando a densidade de cargas inicial nula ( $Q_0 = 0$ ), tem-se devidamente a seguinte equação:

$$\Delta OD/Q = \xi / z \cdot F \quad (20)$$

Acoplando as equações “17 a” e “20”, consegue-se a seguinte expressão:

$$d(OD)/dt = (\Delta OD/Q) \cdot j \quad (21)$$

ou  $d(OD)/dt = \eta \cdot j$

Dessa forma, pela integração da equação 21 no tempo “ $t$ ”, obtém-se o seguinte:

$$\int d(OD)/dt = \eta \cdot \int dQ/dt$$

$$OD = \eta \cdot Q \quad (22)$$

Dessa forma, tem-se a equação de uma reta, tendo a densidade óptica “ $OD$ ” como o eixo  $y$  e a densidade de cargas “ $Q$ ” como o eixo  $x$  em uma plotagem gráfica, sendo que a eficiência eletrocromica “ $\eta$ ” é dada pela inclinação da reta obtida numa plotagem com

estes parâmetros, ou diretamente pela equação 12, como consequência da dedução que culminou nas equações 21 e 22 citadas anteriormente.

Uma outra determinação realizada neste tipo de estudo é a “eficiência coulômbica” (EC), cujo valor absoluto é expresso pela razão entre a carga de oxidação e a de redução envolvidas. Comumente, esse parâmetro é avaliado antes, durante e após uma determinada quantidade de saltos potencioestáticos sendo expresso em termos de porcentagem.

Por fim, a “memória óptica” é o tempo em que o filme não altera sua coloração depois que cessa a aplicação de um potencial que provocou alterações espectrais (mudança de cor). É um parâmetro importante e intensamente estudado em várias pesquisas<sup>3</sup>.

Uma vez comentado um pouco de cada uma de suas aplicações e alguns aspectos gerais e específicos no decorrer da Introdução, um estudo detalhado de algumas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas do Azul da Prússia faz-se necessário, interessante e com boas perspectivas, no sentido de ampliar o número e a importância desta classe de materiais inorgânicos de utilidades cada vez maiores nos mais diversos ramos das Ciências Naturais.

Este trabalho é justificado pela busca da contribuição com um aumento no número de informações correlatas sobre o comportamento desse composto em soluções salinas não-aquosas, bem como visando um maior aprofundamento de alguns estudos desse composto em termos de eletrocromismo no intuito de tentar contribuir para novas possibilidades de evoluções e empregos para este composto e derivados.

Cumprе ressaltar que o estudo eletrocromico envolvendo eletrólitos e substâncias eletroativas em meio orgânico é bastante interessante mas escasso, no caso do Azul da Prússia. Tais eletrólitos são vantajosos por possuírem um grande intervalo de potencial no qual podem ser usados sem sofrerem decomposição ou modificação estrutural significativa<sup>23</sup>, tornando viável possíveis e futuras aplicações neste sentido.

No que se refere ao estudo de dispositivos eletrocromicos, destacam-se três diferentes tipos de eletrólitos: líquidos (ou em solução), sólidos inorgânicos e orgânicos, de modo que o primeiro tipo é o mais usual em termos de estudos e investigações no âmbito da pesquisa. Entretanto, alguns problemas de durabilidade do dispositivo surgem em soluções eletrolíticas aquosas ácidas ou contendo algum sal dissolvido em meio aquoso, uma vez que, em uma determinada faixa de potencial, a água pode sofrer processos que incluem a formação de bolhas de gás hidrogênio ou oxigênio. Estes contribuem para reduzir o tempo de vida útil deste tipo de material, o que interfere nos próprios processos de oxirredução das substâncias eletroativas estudadas, tanto em termos operacionais,

quanto dos resultados analisados verificando os parâmetros eletrocromicos discutidos anteriormente<sup>24</sup>.

Uma vez detectada esta dificuldade, o problema de durabilidade foi solucionado substituindo-se os eletrólitos ácidos por apenas algumas classes de sais eletrolíticos inorgânicos (como no caso de alguns sais de lítio). Da mesma forma, o solvente passou a ser constituído por carbonato de propileno. Este último apresenta um maior intervalo operacional de potencial sem se degradar, além de não liberar gases como o hidrogênio e oxigênio nos intervalos de potencial devidamente estudados, durante o funcionamento de um dispositivo<sup>24</sup>.

É importante salientar que, em termos da espessura dos filmes estudados e aplicados na prática, opta-se por filmes finos (da ordem de 100 nm) em detrimento àqueles de maior espessura. Estes últimos geralmente requerem temperaturas superiores a 70°C para um bom funcionamento operacional, ao passo que os filmes finos mostram-se altamente eficientes em temperatura ambiente ou próximo a esta, além de serem mais versáteis e promissores em vários aspectos<sup>24</sup>.

## 2. OBJETIVOS

**2.1 Objetivo Geral:** Sintetizar eletroquimicamente o Azul da Prússia (PB), que é uma substância de coloração anódica, sobre substrato transparente ITO e caracterizá-lo eletrocromicamente em meio não-aquoso.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Uma vez sintetizado o Azul da Prússia, caracterizá-lo eletroquímica e eletrocromicamente por meio de técnicas de Voltametria Cíclica e Espectrocronoamperometria, com a determinação de parâmetros como Eficiência Eletrocromica, Estabilidade, Tempo de Resposta e Eficiência Coulômbica;
- Estudar e verificar o comportamento de filmes de Azul da Prússia com espessuras semelhantes, em soluções de perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ), tetraflúorborato de lítio ( $\text{LiBF}_4$ ) e trifluorometanossulfonato de lítio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ) em carbonato de propileno (PC) visando descobrir o sal mais adequado para dispositivos nos seus estados operacionais;
- Investigar alguns aspectos estruturais e a morfologia de tais filmes.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais, Reagentes, Soluções e Condições Experimentais

Os reagentes utilizados na síntese eletroquímica do Azul da Prússia foram o cloreto férrico hexaidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (da Biotec Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA - pureza 97%), ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ) (da Merck A.C.S. Reagent, - pureza 99%) e cloreto de potássio (KCl) (da Mallinckrodt AR (Analytical Reagent)).

Os demais reagentes, utilizados como eletrólitos na caracterização dos filmes de Azul da Prússia em substrato ITO (óxido de índio e estanho da Delta Technologies) são o perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) (da Sigma-Aldrich A.C.S. Reagent - pureza 95%), o tetraflúorborato de lítio ( $\text{LiBF}_4$ ) (da Sigma-Aldrich A.C.S. Reagent - pureza de 98% em massa) e o trifluorometanossulfonato de lítio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ) (da Sigma-Aldrich A.C.S. Reagent - pureza 96%).

O solvente usado na caracterização via dissolução dos três eletrólitos citados foi o carbonato de propileno ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ) (da Sigma-Aldrich A.C.S. Reagent - pureza de 99,7%). Na preparação da solução de síntese foi usado apenas água destilada como solvente.

As etapas relacionadas com a síntese dos filmes de Azul da Prússia, bem como a metodologia e as condições do meio reacional, foram obtidas da literatura recente, tendo em vista também, os materiais, equipamentos e objetos em geral disponíveis no laboratório<sup>21</sup>.

Assim, a eletrossíntese dos filmes foi realizada em uma solução aquosa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5,0 mmol.L<sup>-1</sup>,  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  5,0 mmol.L<sup>-1</sup> e KCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, sendo que a condição adotada na formação do Azul da Prússia consistiu em uma síntese potencioestática (mantendo o potencial constante e variando a corrente em função do tempo) por meio da aplicação de um potencial de +0,3V em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>(sat.)</sub> ou de +0,497V (0,3V entre o eletrodo de trabalho e o referência usado + 0,197V entre o referência usado e o referência padrão) em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH). O tempo de deposição foi de 100 segundos para filmes mais espessos e de 20 segundos para filmes menos espessos em todas as amostras estudadas<sup>21</sup>.

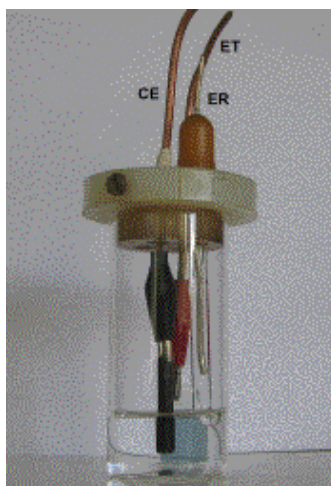
O artigo original relatou as condições usadas como sendo de +0,5V para o potencial aplicado durante 300 segundos de deposição. Como este trabalho visa o estudo de filmes finos do Azul da Prússia, ou seja, com menores espessuras, tais parâmetros foram

ligeiramente alterados, sem no entanto, causar qualquer tipo de prejuízo às análises efetuadas.

Em alguns casos e procedimentos experimentais, costuma-se adicionar uma certa quantidade de solução aquosa de HCl, no intuito de evitar a hidrólise dos íons ferro(III) quando a solução de síntese permanece armazenada por muito tempo sem ser usada na prática. A primeira tentativa de síntese, por este procedimento, resultou em filmes de má qualidade. Assim, optou-se por retirar o HCl do meio de síntese.

Com isso, os filmes produzidos mostraram-se homogêneos a olho nu. Então, escolheu-se utilizar a solução de síntese à medida que esta era preparada, de modo que não se fez necessário a adição de solução de HCl para evitar a hidrólise dos íons ferro(III). Estes não são hidrolisados, neste caso, por estarem ligados aos ligantes ciano pelos átomos de nitrogênio, que atuam como grupos protetores de uma possível hidrólise, reduzindo a reatividade dos centros metálicos por já estarem ligados aos grupos ciano e reduzindo também, a possibilidade de uma eventual reação de hidrólise.

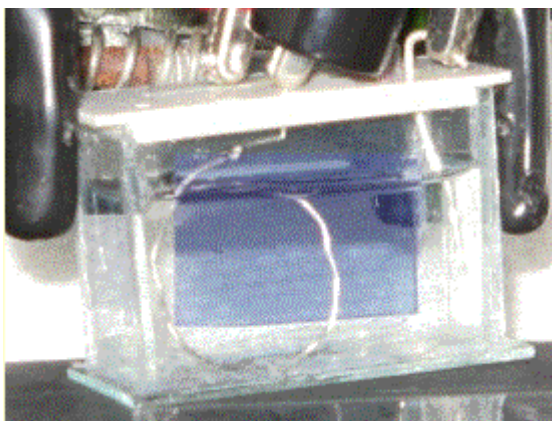
A célula eletroquímica utilizada na síntese consistiu em um recipiente de vidro de um único compartimento e formato cilíndrico. Este possui uma tampa de Teflon adaptada para o tamanho da cela com três orifícios para o encaixe dos eletrodos (trabalho, contra-eletródo e referência), conforme o arranjo mostrado a seguir:



**Figura 3** – Arranjo Experimental Eletroquímico para a Síntese do Azul da Prússia mostrando o Eletrodo de Trabalho (ET), o Contra-Eletródo (CE) e o Eletrodo de Referência (ER).

Na síntese dos filmes foram utilizados substratos condutores transparentes de vidro ITO como eletrodo de trabalho sobre os quais foram depositados o Azul da Prússia, grafite foi usado como contra-eletródo e Ag/AgCl/KCl saturado como referência.

A célula eletroquímica disponível para caracterização consistiu também em um vidro com um único compartimento e formato retangular, adaptado para o uso e encaixe no espectrofotômetro. Tal célula foi utilizada em uma posição adequada para a passagem do feixe de luz através do sistema, possuindo uma tampa de teflon com três pequenos orifícios para o encaixe dos eletrodos, conforme arranjo a seguir:



**Figura 4** – Arranjo Experimental Eletroquímico para a Caracterização do Azul da Prússia nos diferentes Eletrólitos.

Para o estudo espectroeletroquímico, foram usados o eletrodo de trabalho ITO com o Azul da Prússia eletrodepositado sobre sua superfície, um fio de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência. Os três eletrólitos ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ) foram preparados a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em carbonato de propileno.

As medidas espectroeletroquímicas foram feitas após os sistemas modificados de ITO/Azul da Prússia serem lavados em água destilada, secos em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e ciclados nas soluções não-aquosas com os respectivos eletrólitos comentados. Essas ciclagens consistiram na realização de 5 voltametrias cíclicas a uma velocidade de varredura de  $40 \text{ mV/s}$ , no intervalo de potenciais de  $-0,4$  até  $+0,2\text{V}$  versus o pseudo-referência de prata.

Com o intuito de garantir que a espessura dos filmes fosse fundamentalmente a mesma, ou bastante similar, fez-se necessário a realização de medidas de absorbância, na região do visível, para cada filme. Tendo em vista que a absorção máxima para o Azul da Prússia acontece em  $683\text{nm}$ , tornou-se possível os estudos espectrocronoamperométricos. Isto se deve ao fato de que os filmes que apresentavam absorbâncias semelhantes, mostraram também, espessuras semelhantes, sendo devidamente agrupados para estudo. Tal procedimento minimiza a influência da variável relativa à espessura dos filmes estudados. Assim, verificou-se os filmes com espessura relativamente constante.

Posteriormente, a espessura dos filmes mais e menos espessos (tempos de deposição de 100 e 20 segundos, respectivamente) foi devidamente determinada pela técnica de perfilometria, com a utilização de um perfilômetro da marca Dektak 3 da Veeco Instruments.

Com a finalidade de facilitar os cálculos relativos aos parâmetros eletrocromicos estudados para o Azul da Prússia nos eletrólitos em questão, grande parte das medidas foram realizadas em filmes finos da substância depositada em um tempo de 20 segundos a +0,3V. A área de deposição do material em todos os filmes, foi padronizada para uma síntese em 1,0 cm<sup>2</sup> de área útil de deposição e estudo, igualando numericamente os valores de corrente dados em miliamperes (mA) e os da densidade de corrente, dados em miliamperes por centímetro quadrado (mA . cm<sup>-2</sup>). Para estudos eletrocromicos, os resultados foram expressos em densidade de corrente, visando cálculos de eficiência eletrocromica a partir da densidade de cargas apresentada pelo material.

## **3.2 Técnicas Utilizadas**

### **3.2.1 Voltametria Cíclica**

Os métodos eletroquímicos têm sido muito utilizados para a síntese dos materiais eletrocromicos, bem como para sua caracterização química e estrutural<sup>1</sup>.

A técnica de voltametria cíclica foi usada na análise da resposta eletroquímica do Azul da Prússia, por meio de um potenciostato/galvanostato do tipo Autolab, modelo PGSTAT 30 e número de série AUT72259, sendo estas análises realizadas no próprio laboratório.

### **3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) *in situ***

A espectroscopia eletrônica na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS) *in situ* foi usada para investigar as propriedades óticas dos filmes. Esta técnica foi escolhida por ser bastante simples e sensível à mudança espectral associada às alterações estruturais e de composição dos filmes analisados.

As medidas potenciostáticas foram feitas simultaneamente com a aquisição do espectro na região visível, em diferentes potenciais. As medidas de cronoamperometria (via saltos de potencial, entre E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>) foram feitas simultaneamente com a aquisição da

absorbância em comprimento de onda fixo. Este foi escolhido após uma varredura em todos os comprimentos de onda da luz visível para detectar aquele em que ocorre a mais intensa absorção.

Para a obtenção dos espectros *in situ* dos filmes, utilizou-se um espectrofotômetro na faixa de UV-VIS do tipo Femto, modelo 800XI com varredura espectral de 190nm a 1100nm e versão 1.1 do *software* do laboratório. Algumas medidas potenciostáticas por polarização dos eletrodos foram necessárias, fazendo-se uso, para isto, de um conjunto potenciostato/galvanostato do tipo PAR (Princeton Applied Research), modelo 273 A e número de série 38102. Estas últimas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química da UFPR.

Com a aquisição de um novo espectrofotômetro, novas medidas foram realizadas visando confirmar os resultados já conseguidos, melhorá-los e obter novas medidas e determinações. Sendo assim, para a obtenção de novos espectros *in situ* dos filmes, utilizou-se um espectrofotômetro na faixa de UV-VIS do tipo Agilent, modelo 8453, do laboratório. O mesmo equipamento foi utilizado nas medidas por polarização dos eletrodos em potenciais fixos e bem definidos, visando detectar as variações nos valores de absorbância do sistema sob determinado potencial de polarização no eletrodo de trabalho.

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Com o devido objetivo de estudar alguns aspectos morfológicos dos filmes do Azul da Prússia em diferentes eletrólitos e compará-los em termos da verificação de alterações na morfologia dos filmes, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As imagens foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-63062Z. Para a realização das micrografias, os filmes foram previamente metalizados com ouro.

### 3.3 Metodologia

#### 3.3.1 Síntese Eletroquímica

Inicialmente, uma solução aquosa contendo  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  e  $\text{KCl}$  nas concentrações citadas no início desta seção foi preparada considerando o respectivo grau de pureza dos reagentes<sup>21</sup>.

Uma vez preparada em água destilada, a solução foi transferida para a cela eletroquímica maior até um volume de preenchimento suficiente para cobrir parte dos eletrodos com a solução<sup>21</sup>. Com o auxílio de garras metálicas e jacarés, os três eletrodos utilizados foram conectados ao potenciostato e imersos parcialmente na solução, sendo que o substrato condutor ITO, atuando como eletrodo de trabalho, foi previamente cortado para ser usado de forma a possuir uma área de deposição homogênea e fácil de calcular.

Em seguida, programou-se o potenciostato com as condições de síntese desejadas e deu-se início ao procedimento e aquisição da curva e do gráfico de síntese do composto.

Uma vez depositados, os eletrodos Azul da Prússia/ITO foram lavados com água destilada e colocados para secagem na estufa. Conforme esperado, os filmes obtidos foram homogêneos e, aparentemente, de baixa espessura.

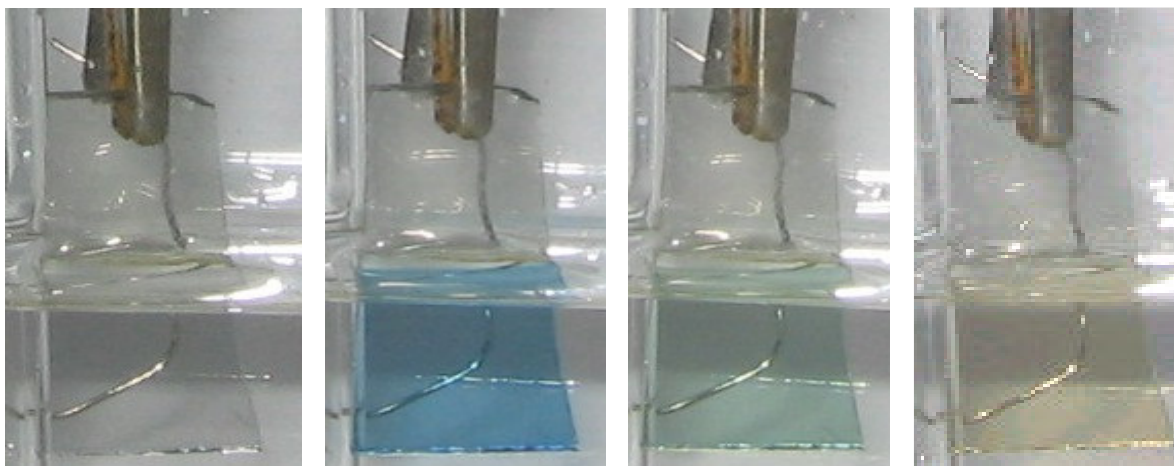
O dado referente à síntese potenciostática foi salvo e armazenado para posterior discussão, registrando variações de corrente em função do tempo decorrido.

A síntese potenciostática possibilitou um crescimento contínuo e rápido dos filmes de modo a apresentá-los visualmente mais homogêneos.

No intuito de reutilizar os substratos ITO para posteriores deposições, estes foram limpos, após as ciclagens e caracterizações, com a ajuda de uma solução de um detergente denominado EXTRAN, estando a uma concentração de 5,0% em relação massa/volume.

#### 3.3.2 Caracterização eletrocrômica

Após a síntese, promoveu-se 5 ciclagens de um dos filmes em solução aquosa de  $\text{KCl}$   $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  por meio da técnica de voltametria cíclica entre os potenciais de  $-0,5\text{V}$  e  $+1,2\text{V}$ . Este intervalo visou abranger todos os estados de oxidação possíveis e a formação de pares redox de acordo com as reações de 3 a 7 mencionadas na Introdução para verificar o perfil do voltamograma obtido. As fotografias dos filmes obtidos para os estados de oxidação possíveis envolvendo o Azul da Prússia podem ser vistas na Figura 5.



**Figura 5** – Eletrodos Modificados de ITO/Azul da Prússia em todos os estados de oxidação possíveis. Da esquerda para a direita: Sal de Everitt, Azul da Prússia, Verde Berlim e Amarelo da Prússia.

Um esquema informativo resumindo e ilustrando as principais etapas de síntese e caracterização do Azul da Prússia em meio aquoso, na solução de síntese, é mostrado na Figura 6.

Posteriormente, foram preparadas soluções dos eletrólitos  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  em carbonato de propileno em concentração de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  separadamente e utilizadas uma por uma de cada vez, com diferentes amostras e em caracterizações individuais para cada filme. Tais soluções eram preparadas pouco antes do seu uso por sonicação, ou seja, mergulhando a vidraria contendo a mistura do sal e do solvente em um banho de Ultra-Som (aparelho do tipo Ultrasonic Cleaner Unique com modelo 1400 USC e número de série 210996) por um período médio de 10 a 15 minutos para completa dissolução.

É importante ressaltar que estas etapas de caracterização, bem como sua respectiva metodologia são oriundas da própria experiência do Grupo de Pesquisa no trabalho com materiais eletrocromicos em geral. Com isso, leva-se em consideração que muitos membros do Grupo utilizam tais condições e concentrações de eletrólitos nesta faixa, sendo aplicado também, algum advento e contribuição conseguidos na literatura científica<sup>7, 13, 14, 21</sup>.

Por meio das ciclagens na solução aquosa realizadas anteriormente, foi possível concluir que a melhor faixa de trabalho para os filmes de Azul da Prússia, com finalidade de estudos eletrocromicos, se dá entre os potenciais de  $-0,5\text{V}$  e  $+0,5\text{V}$ . Este intervalo diz respeito às regiões equivalentes ao sal de Everitt (Branco da Prússia) e o Azul da Prússia junto aos seus respectivos pares redox.





Após determinar o comprimento de onda fixo para fins de análise, foram feitas 5 ciclagens conforme comentado ao final do item 3.1, com as devidas condições. Então, evoluiu-se para a próxima etapa, que consistiu na aplicação de 210 saltos potencioestáticos duplos em intervalos de 20 segundos para cada salto e potenciais fixos de  $-0,3\text{V}$  para a redução a Branco da Prússia e  $+0,2\text{V}$  para a oxidação a Azul da Prússia. Paralelamente em outro filme, foram feitos 3 saltos potencioestáticos em intervalos de 60 segundos para cada salto, mantendo os mesmos valores de potencial.

Os saltos de potencial são promovidos programando-se o potencioestato com o número de saltos a serem realizados, sendo que para cada salto, programa-se o potencial desejado por um certo intervalo de tempo. Para o outro salto, adota-se o mesmo procedimento com outro valor de potencial aplicado pelo mesmo intervalo de tempo. Já para o terceiro salto, adota-se as mesmas condições do primeiro salto e para o quarto, as mesmas condições do segundo. O equipamento realiza assim, esta tarefa de forma cíclica, oscilando, neste caso, entre os potenciais de  $-0,3\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$  em relação ao eletrodo de referência.

O gráfico obtido como resposta passa a ser então um gráfico de Cronoamperometria, registrando variações de corrente em função do tempo. Paralelamente, no espectrofotômetro, adota-se o modo de “Varredura Cinética” fixando-se o valor do comprimento de onda de máxima absorção para o Azul da Prússia, iniciando o procedimento de coleta de dados espectrais simultaneamente à coleta dos dados referentes ao comportamento elétrico.

No espectrofotômetro tem-se então o registro da variação da Absorbância em função do tempo para um dado comprimento de onda. A seguir, todos os resultados relacionados com a Voltametria Cíclica e Espectrocronoamperometria foram salvos e os dados devidamente tratados em um programa adequado para a construção de gráficos e planilhas eletrônicas.

Em termos do tratamento realizado para os saltos potencioestáticos, uma vez coletados os gráficos de cronoamperometria, converte-se os valores de corrente para densidade de corrente, dividindo o valor da corrente pela área do filme depositado.

Na sequência, seleciona-se o pico referente a um determinado salto (pico de oxidação ou redução), traça-se com uma ferramenta específica do programa de planilhas eletrônicas, uma reta demarcando toda a base do pico, selecionam-se as extremidades do pico em questão e realiza-se o cálculo da integral da área deste pico, cujo resultado

representa a carga total transferida, por unidade de área, no processo de oxidação ou redução referente àquele salto em específico.

Dessa forma, todos os tratamentos e etapas experimentais de caracterização citadas anteriormente foram realizadas para todos os três eletrólitos dissolvidos em carbonato de propileno para diferentes amostras de Azul da Prússia eletrodepositados.

Uma terceira etapa consistiu na polarização dos eletrodos nos potenciais citados de  $-0,3\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$  com a respectiva aquisição, por meio do conjunto potenciostato / espectrofotômetro, de espectros de absorbância dos filmes investigados em cada um desses potenciais fixos para duas amostras diferentes de eletrodos Azul da Prússia/ITO, programando-se o conjunto de equipamentos citado anteriormente de forma adequada.

Assim, o comportamento eletrocromico dos filmes foi estudado *in situ* por meio de técnicas espectroeletroquímicas convencionais. Através destas, foi possível obter informações sobre os processos redox do material e sobre as mudanças de cor dos filmes poliméricos em diferentes estados de oxidação.

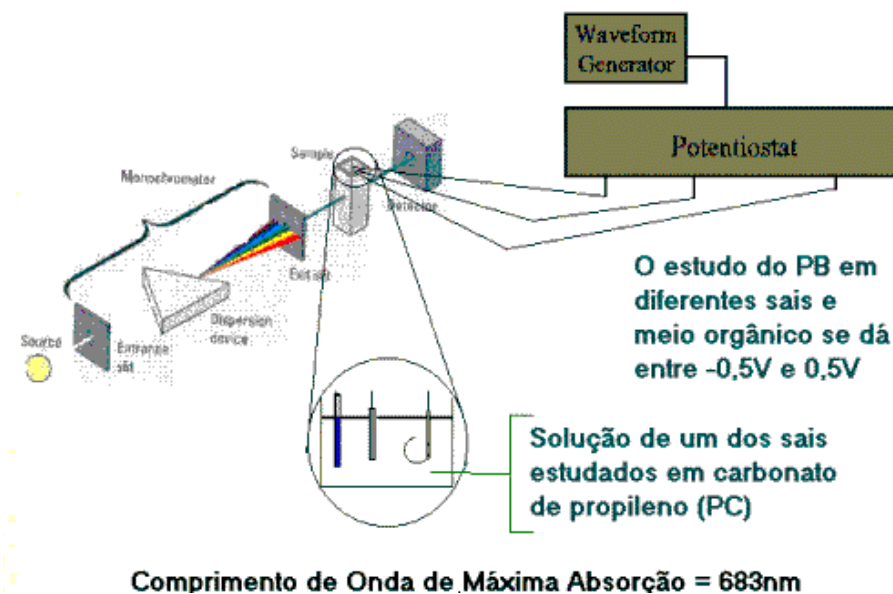
Para verificar o tempo de resposta óptica, ou seja, o tempo em que o material leva para responder a um potencial e mudar de cor, os filmes foram submetidos a saltos duplos de potencial. A absorbância em função do tempo foi monitorada simultaneamente aos experimentos de cronoamperometria.

Dessa forma, uma vez coletados os gráficos de absorbância em função do tempo para estes intervalos de 60 segundos entre cada salto potencioestático, convertem-se inicialmente os valores de absorbância em transmitância (dado em porcentagens relativas), com o tempo de resposta sendo devidamente determinado.

A Figura 7 ilustra o esquema prático de caracterização dos filmes em meio não-aquoso.

Em um estudo mais detalhado, nas etapas mais avançadas para a escolha do melhor eletrólito em meio contendo carbonato de propileno para as ciclagens do Azul da Prússia, novos testes foram realizados com filmes recém-sintetizados do material em questão, via o acoplamento do potenciostato Autolab com o espectrofotômetro Agilent, na forma de três tipos distintos de medidas.

A primeira delas consistiu na realização de 5 ciclos de voltametria para cada intervalo diferente de potencial, no intuito de verificar entre quais extremos o filme não se degrada.



**Figura 7** – Arranjo Instrumental para Caracterização dos filmes de Azul da Prússia em meio não-aquoso, por meio do acoplamento Potenciostato/Espectrofotômetro em um estudo experimental *in situ*.

Em um outro filme com espessura semelhante, realizaram-se os estudos espectrocronoamperométricos descritos anteriormente, desta vez com 300 saltos potenciostáticos.

No terceiro filme, foram estudadas as variações espectrais por polarização do eletrodo de trabalho, em uma gama de potenciais que variaram de  $-0,3V$  até  $+0,7V$ .

Em mais algumas novas etapas, foi necessário a realização de 1000 saltos potenciostáticos para concluir qual dos eletrólitos é o mais promissor e discutir as possíveis razões para essa escolha, posteriormente.

Estas três novas etapas foram aplicadas aos filmes sintetizados com espessuras semelhantes e para cada eletrólito em questão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Discussão das Etapas de Síntese Potenciostática do Azul da Prússia

Como pode ser observado na descrição dos itens anteriores envolvendo toda a Parte Experimental, na síntese do Azul da Prússia, uma solução aquosa dos precursores já citados anteriormente foi preparada em concentrações relativamente pequenas. Os sais envolvidos diretamente na síntese foram o cloreto férrico e o hexacianoferrato de potássio, além do cloreto de potássio em quantidades superiores, cuja concentração na solução foi de 0,2 mol/L.

A solução foi preparada nas devidas concentrações de reagentes, uma vez que esta deve ser bastante diluída em seus precursores (da ordem de milimols por litro) no intuito de evitar uma possível precipitação direta obtida pela simples mistura dos mesmos. Tal previsão se baseia no fato de que o hexacianoferrato de ferro(III) dissolvido no meio, na ausência de uma solução de HCl a 0,1 mol/L, hidrolisa para formar um precipitado de cor marrom-alaranjado. Sendo assim, possivelmente pode conter uma mistura em que um de seus constituintes seja o hidróxido de ferro(III).

Além disso, em concentrações reduzidas de precursores, consegue-se um maior controle da espessura dos filmes, uma vez que esta última está relacionada com o tempo de deposição da substância no substrato condutor.

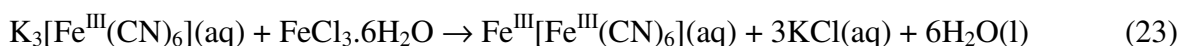
Para uma concentração de 5,0 mmol/L dos precursores, uma película extremamente fina e pouco perceptível a olho nu somente aparece após 12,5 segundos do início da deposição do material, estando o meio sob um potencial de +0,3V.

Dessa forma, nas condições iniciais adotadas, minimiza-se o risco de uma precipitação favorecida cineticamente em termos da hidrólise do hexacianoferrato de ferro(III). Provavelmente, isto se deve ao fato de que nestas condições, a velocidade de formação do hidróxido férrico resultante do processo de hidrólise se faz bastante reduzida devido às baixas concentrações (cinética de formação lenta), permitindo o preparo da solução com o objetivo de poder depositar o Azul da Prússia no substrato condutor. Com isso, reduz-se a perda de íons férrico e hexacianoferrato por precipitação, facilitando a deposição e o fluxo de difusão e mobilidade dos íons até o substrato.

A concentração de 5,0 mmol/L para os precursores mostrou um valor adequado, como indicado pela própria literatura<sup>21</sup>, pois sabendo-se das desvantagens técnicas e econômicas já apontadas para soluções mais concentradas, por outro lado uma diluição

maior do que recomenda a própria literatura acarretaria na dificuldade de formação e deposição do Azul da Prússia. Dentre os possíveis fatores para isso inclui-se uma difusão iônica dificultada por uma diluição excessiva, problemas cinéticos devido às concentrações menores de precursores (deposição muito lenta) e menores homogeneidades por problemas de transporte e solvatação dos íons até o substrato.

Com exceção do KCl, os demais reagentes foram misturados de modo a obter-se as mesmas concentrações em solução. Isto se deve ao fato de que ambos reagem na mesma razão molar de um para um, do ponto de vista da estequiometria da reação, como segue:



A aplicação de um grande excesso de KCl na solução se dá no intuito de aumentar a condutividade iônica da solução para evitar problemas de queda ôhmica. Além disso, haveria a promoção da reação 7 citada na Introdução, no sentido oposto, embora algumas fontes alegam que a formação inicial de qualquer filme de Azul da Prússia se dê pela sua forma “insolúvel”, estando em concordância maior com a reação 6, no sentido oposto ao mencionado<sup>25, 26</sup>.

Alguns estudos recentes estão propondo uma possível elucidação no que se refere à síntese e ciclagem de diferentes filmes de Azul da Prússia em sua própria solução ou em meios contendo diferentes eletrólitos, tanto em água, quanto em meios não-aquosos. Tais análises envolvem uma técnica refinada denominada Microbalança Eletroquímica por Cristais de Quartzo (EQCM). Esta consiste na determinação da variação de massa sofrida pelo eletrodo de trabalho, decorrente dos processos eletroquímicos ocorridos. A partir disso, pode ser calculada a quantidade de matéria dos íons que sofrem inserção ou remoção no filme<sup>25, 26</sup>.

Por meio deste tipo de verificação, relata-se que filmes finos do Azul da Prússia “insolúvel” se formam inicialmente, durante suas etapas de deposição. Provavelmente, associa-se a esse comportamento uma grande mobilidade das espécies hexacianoferrato em solução comparado com a mobilidade de íons potássio em direção ao eletrodo.

Assim, possuindo mobilidade relativamente maior, as espécies contendo íons férrico coordenados aos ligantes ciano, encontram-se menos solvatadas e dessa forma, deslocam-se com mais facilidade para os sítios de reação para sofrerem reduções por meio de correntes catódicas, além de possíveis fatores termodinâmicos envolvidos por meio de gradientes de potencial químico na solução, assim como diferentes graus de solvatação.

Estes fatores em conjunto podem ser responsáveis pela facilidade, ou não, da difusão das espécies para a superfície eletródica<sup>25, 26</sup>.

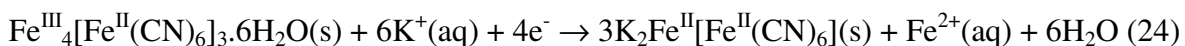
Com isto, no cômputo geral de influências em diferentes níveis de participação, gera-se preferencialmente o composto “insolúvel” de fórmula  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>25, 26</sup>.

Uma vez conseguido a devida deposição, por esta mesma técnica relata-se que, após a realização de algumas ciclagens por voltametria, o composto “insolúvel” é convertido inicialmente ao Branco da Prússia com a inserção de íons potássio, semelhante à reação 5 e, posteriormente, oxidando-se o Branco da Prússia, consegue-se o composto “solúvel” conforme a reação 3 no sentido oposto<sup>25, 26</sup>.

Dessa forma, por meio das diferenças entre as massas molares dos filmes antes e após algumas ciclagens, sabe-se que há uma migração de íons férricos para a solução e, por consequência, a entrada de íons potássio ao interior do retículo cristalino do Azul da Prússia. Comenta-se também sobre uma possível influência de contraíons aniônicos na superfície do filme e, possivelmente no interior de seu retículo, para promover um equilíbrio adequado de cargas no intuito de manter a devida neutralidade elétrica do material final<sup>25, 26, 27, 28</sup>.

Sendo assim, este processo como um todo surge em métodos envolvendo a voltametria cíclica por meio de um ligeiro deslocamento de potenciais, tanto de oxidação quanto de redução, em espectrofotometria na região do visível, como um deslocamento das bandas de absorção nos devidos comprimentos de onda característicos do composto<sup>25, 26</sup>.

O mecanismo proposto para estas etapas de conversão “insolúvel”-“solúvel”, apesar de obedecerem aos princípios envolvidos nas reações 3 e 5, apresentam algumas diferenças, como segue:



Estas se apresentam principalmente pelas diferentes razões molares de conversão (nas reações citadas na Introdução tem-se um mol do sólido “insolúvel” para cada mol de Branco da Prússia) entre os sólidos com estados de oxidação distintos. Na equação 24, esta razão molar é de um equivalente do Azul da Prússia “insolúvel” para três equivalentes do produto resultante da conversão por redução de todo o ferro(III) a ferro(II). Além disso, tem-se o diferencial de que, por esta última proposição, ocorre a liberação de íons ferro(II) na solução, estando estes devidamente solvatados<sup>25, 26, 27, 28</sup>.

Após a reação anterior, torna-se válida a equação 3 no sentido inverso. A equação que caracteriza a conversão do Azul da Prússia “insolúvel” (da síntese e deposição) para o “solúvel” (após vários ciclos voltamétricos) é dada por:



Na reação 24, tem-se a conversão da substância “insolúvel” para o Branco da Prússia contendo dois íons potássio como balanço estequiométrico para posterior conversão no “solúvel” por meio da reação 3. Na equação 25, encontra-se representado o processo global da transformação do composto “insolúvel” para o “solúvel” por meio de EQCM via diferenças na massa molar dos filmes analisados antes e após os diversos ciclos voltamétricos<sup>25, 26, 27, 28</sup>. Entretanto, não há nada conclusivo sobre a preponderância da reação 5 ou da 24.

Lee e colaboradores reportaram que há uma pequena diferença na condutividade elétrica dos filmes quando estes passam do estado de “insolúvel” para o “solúvel” devido aos diversos ciclos de voltametria. De acordo com eles, isto está relacionado a diversos fatores que incluem o grau de solvatação dos íons em solução, potencial aplicado na síntese e intervalos de potenciais durante a ciclagem, o eletrólito presente na solução, espessura do filme, formação de pares redox envolvidos nas reações eletroquímicas, dentre outros que alteram não somente a condutividade dos filmes nesta interconversão de diferentes “tipos” de Azul da Prússia. Além disso, tem-se também as massas molares e a estequiometria para cada uma dessas proposições bastante conhecidas da literatura atual<sup>26</sup>.

De acordo com as verificações por EQCM mencionados na literatura, o uso de KCl no meio reacional de síntese aquosa se faz desnecessário uma vez que o composto “insolúvel” é o que se forma inicialmente. Desse modo, a presença do KCl se faz importante somente durante as ciclagens tendo a água ou outra substância como solvente<sup>25</sup>. De um modo geral, um solvente alternativo quando o objetivo visa a uma aplicação em meio não-aquoso, é o carbonato de propileno. Os eletrólitos alternativos ao KCl são sais de lítio como o perclorato, tetraflúorborato e trifluorometanossulfonato na presença de solventes orgânicos.

Sendo assim, a síntese por meio dos precursores essenciais contendo íons ferro(III) se faz suficiente para a simples obtenção de filmes finos de Azul da Prússia conforme registrado na literatura<sup>25</sup>. Entretanto, devido a uma pré-caracterização dos filmes obtidos na própria solução de síntese, visando determinar quais as melhores faixas de potencial a

serem estudadas envolvendo todos os estados de oxidação possíveis para o Azul da Prússia, dissolveu-se inicialmente o KCl junto à solução para permitir todas as interconversões possíveis no intervalo de potencial entre  $-0,2\text{V}$  e  $+1,2\text{V}$ . Este sal, em excesso, pode favorecer cineticamente tais transformações.

Alguns artigos da literatura propõe o uso de uma solução de HCl a uma concentração de até  $0,1\text{ mol/L}$  junto à mistura dos reagentes iniciais. Entretanto, este procedimento mostra-se eficiente apenas quando preparam-se soluções estoque para serem armazenadas. Tal procedimento evita a hidrólise dos íons férrico e evita a formação do hidróxido férrico, como comentado anteriormente<sup>27, 28, 29</sup>.

Provavelmente, ao adicionar certa quantidade da solução de HCl a  $0,1\text{ mol/L}$  no meio, este possivelmente já está sendo consumido para evitar a hidrólise dos íons ferro (III), participando de equilíbrios químicos acoplados como no equilíbrio da própria auto-ionização da água, por exemplo, reduzindo a concentração de íons hidroxila no meio, formando água e deslocando o equilíbrio para a esquerda, diminuindo assim a possibilidade da ocorrência de reações de hidrólise em maior escala.

Portanto, com esta reação de neutralização de íons hidroxila dificultando a hidrólise do ferro (III), os íons hidrogênio vão sendo continuamente consumidos, de modo que a concentração de HCl presente inicialmente reduz-se, de modo a ficar inferior a  $0,1\text{ mol/L}$ , não prejudicando em nada o filme depositado. Entretanto, isto só ocorre no armazenamento de soluções-estoque, nos quais a presença da solução de HCl evita a hidrólise.

Ao contrário, se esta solução for adicionada momentos antes de se realizar a deposição do filme com a solução de síntese contendo os precursores da reação, pode ocorrer eventualmente do excesso de íons hidrogênio atacar a superfície do substrato e impedir uma boa deposição do Azul da Prússia, via reação 2, tornando o filme obtido de má qualidade e heterogêneo, indesejáveis para qualquer estudo ou aplicação.

Como, neste trabalho, as soluções de síntese foram usadas imediatamente após os seus respectivos preparos, optou-se por não usar a solução de HCl para conservar a solução de síntese de modo a evitar possíveis efeitos indesejáveis na deposição do composto.

Para as condições, materiais e eletrodos disponíveis no laboratório, entretanto, tal concentração de HCl presente no meio mostrou-se ineficiente comparado ao que foi adotado para este projeto pois, na presença da referida solução, a acidez do meio aumentou de tal forma que a migração de íons hidrogênios prevaleceu, impedindo uma boa deposição do Azul da Prússia no substrato condutor.

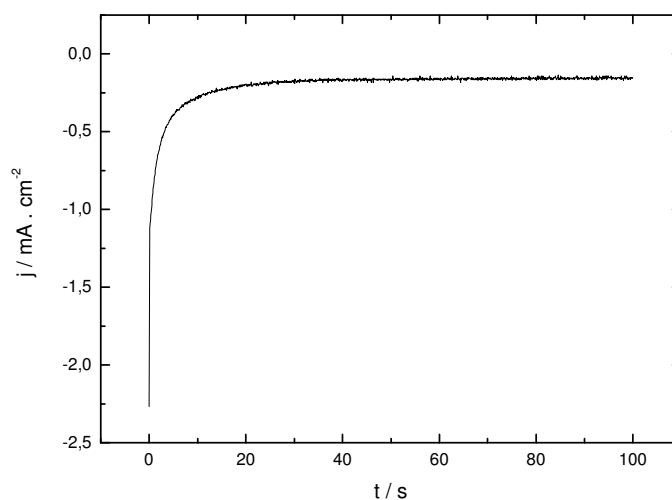


Em meios altamente ácidos (pH menor do que 1,0), passa a ocorrer uma competição entre os íons ferro(II) da substância inorgânica e os hidrogênios oriundos da ionização do HCl pelos ligantes ciano, aumentando a possibilidade da formação de subprodutos de HCN, conforme as reações 1 e 2 mencionadas na Introdução, aumentando a solubilidade do composto e reduzindo a homogeneidade dos filmes. Além disso, meios fortemente ácidos atacam o ITO.

Alguns outros métodos de síntese poderiam Ter sido adotados<sup>10, 11, 12, 13</sup> mas não foram testados, já que havia sido encontrado um procedimento adaptável antes da aquisição dos artigos com outras propostas.

Conforme já comentado no tópico 3.1 deste trabalho, uma vez misturado os precursores em uma solução, realizou-se uma síntese potenciostática a um potencial constante de +0,3V em relação ao eletrodo de referência de prata-cloreto de prata durante 100 segundos. Este potencial de síntese foi escolhido após testes com sínteses em potenciais entre +0,1V e +0,6V em relação ao eletrodo de referência citado. No potencial escolhido, de +0,3V, os filmes apresentaram-se com excelente homogeneidade sob análise a olho nu.

Com isso, obteve-se um gráfico de síntese expresso em termos das variações de corrente elétrica em função do tempo de deposição. A eletrossíntese dos filmes foi realizada em dois diferentes tempos de deposição (20 e 100 segundos). Este perfil comportamental se mostra semelhante para todos os filmes e em diferentes tempos de deposição conforme exemplificado na Figura 8 para 100 segundos de deposição.



**Figura 8** – Cronoamperometria da Síntese Potenciostática do Azul da Prússia em substrato condutor ITO. E = +0,3V *versus* Ag/AgCl/KCl(sat.). Síntese em 100 segundos

Nota-se, por interpretação, um aumento na espessura dos filmes no decorrer da síntese, indicado na figura 8. Nela, observa-se uma corrente elétrica significativa no início da síntese, que diminui abruptamente em um intervalo de tempo extremamente curto até tornar-se praticamente constante, variando muito pouco até o fim da deposição, diminuindo até um determinado valor. Isto significa que a corrente elétrica decai com o tempo até um limite, cujas condições apontam que, para um tempo infinito, a corrente tende a zero, de acordo com o que se observa.

A intensa corrente que surge no início do experimento se deve a um possível deslocamento dos níveis de Fermi na interface eletrodo-solução por onde passa uma corrente catódica com acúmulo de elétrons na superfície do substrato<sup>30</sup>.

Dessa forma, uma vez aplicado um dado potencial em um dado eletrodo, tem-se um ligeiro acúmulo de cargas na superfície deste último. Este sistema capacitivo inicial se desfaz em frações de segundo, quando estas cargas passam a ser transferidas para espécies em solução (ou partem destas, para os eletrodos) que se encontram imediatamente próximas ao eletrodo ou interagindo com estes por meio de adsorções ou simples questão de tensão interfacial. Tem-se início a um processo faradaico<sup>30</sup>.

O campo elétrico gerado pelos portadores de carga e pelas espécies iônicas em solução permite o deslocamento dos níveis de energia tanto do eletrodo quanto das espécies que formam uma camada difusa<sup>30</sup>.

Os níveis de Fermi (níveis energéticos onde a probabilidade de encontrar elétrons é de 50%) passam a ter suas diferenças energéticas minimizadas na interface eletrodo-solução, dando início aos processos ditos faradaicos. Este ocorre com a transferência, por efeito túnel, de elétrons nesta interface, seguido de reações de oxirredução, formando o sólido que irá se adsorver na superfície do substrato. Uma vez que esta etapa consome energia, tem-se de início uma variação abrupta de corrente, que decai rapidamente até se estabilizar. Após isto, sua diminuição é lenta, tendendo a zero, de acordo com a literatura<sup>30</sup>.

Assim, esta grande corrente inicial se deve ao fato da interface eletrodo-solução necessitar superar esta barreira energética imposta pelo nível de Fermi para transferir os elétrons para as espécies em solução e reduzi-las, ou vice-versa<sup>30</sup>.

Entretanto, nota-se que os valores de corrente decaem rapidamente até oscilarem em menores proporções logo após o começo da deposição. Isto significa que, uma vez iniciado o experimento, os níveis de energia na interface irão se manter devidamente nivelados por causa dos campos elétricos presentes nesta região do espaço. Com isto, as

cargas elétricas que chegam à superfície do eletrodo são imediatamente transferidas para a espécie eletroativa na solução, mantendo aproximadamente constante a corrente que passa pelo circuito em geral.

Conforme o circuito elétrico do potenciostato mantém o potencial de síntese constante, a corrente elétrica que passa pelo sistema também se mantém praticamente constante, mas aos poucos tende a diminuir. Isto acontece à medida que a espessura do filme de PB aumenta e o contato estabelecido entre as cargas que chegam ao eletrodo e as espécies em solução que se aproximam da superfície do substrato diminui devido ao efeito do aumento da espessura.

Esta ligeira queda de corrente após os primeiros instantes da síntese também se deve à mudança das concentrações do eletrólito tanto na superfície quanto no interior da solução. A difusão das espécies eletroativas pela solução por meio de gradientes de potenciais químicos entre o interior da solução e o eletrodo contendo o substrato devidamente imerso, acaba por ser diretamente afetada<sup>30</sup>.

Sendo assim, no decorrer da síntese, os íons ferro(II) recém reduzidos migram para o interior da estrutura (provavelmente pela influência de campos elétricos) e ali permanecem. Com isso, a concentração de íons ferro(III) disponíveis para serem reduzidos na superfície do eletrodo, sofre uma abrupta queda nos arredores de sua superfície, gerando um considerável gradiente de concentração de íons ferro(III) entre a superfície e o interior da solução.

Uma vez que as espécies na superfície eletródica são imediatamente consumidas em grande escala por meio da transferência de cargas na interface, devido a uma aplicação de um potencial constante, uma certa quantidade de cargas passa novamente para o eletrodo e é transferida para a solução, formando uma corrente elétrica<sup>30</sup>.

Como, no início da aplicação, a quantidade de íons ferro(III) é a mesma do que no interior da solução, os processos faradaicos ocorrem rapidamente (em frações de segundo) e grande parte das espécies em solução próximas à superfície do eletrodo são consumidas. Com isso, tem-se o surgimento de uma intensa corrente elétrica nas primeiras frações de segundo da aplicação (ver figura 8).

Com o gradiente de concentrações, as espécies eletroativas do interior da solução tendem a se difundir no sentido do eletrodo por diferenças no potencial químico de partes distantes da solução, visando minimizar as diferenças nas concentrações entre a superfície do eletrodo e o interior da solução. Dessa forma, tem-se um fluxo inicial de íons ferro(III)

do interior para a superfície, local onde estas espécies difundidas e oriundas de diferentes regiões da solução sofrerão também novos processos faradaicos<sup>30</sup>.

Entretanto, antes de completar o primeiro segundo da aplicação do potencial de +0,3V, a corrente inicialmente intensa passa por uma rápida e abrupta queda. Isto também pode ser explicado uma vez que à medida que as espécies se deslocam do interior da solução para a superfície do eletrodo, o gradiente de concentração eletrodo-interior da solução tende a diminuir com a elevação da concentração de íons ferro(III) na interface de interesse<sup>30</sup>.

Com as menores diferenças entre as concentrações, o fluxo de espécies para a superfície eletródica diminui proporcionalmente de acordo com leis cinéticas e, assim, a velocidade de difusão diminui e as cargas permanecem acumuladas na superfície eletródica por um tempo maior, até que novas espécies vindas do interior da solução se aproximem para serem reduzidas<sup>30</sup>.

Como a corrente elétrica é dada em termos na variação de unidades de carga em função do tempo, tem-se um sistema com características capacitivas maiores do que nas primeiras frações de segundo e, portanto, com corrente cada vez menores<sup>30</sup>.

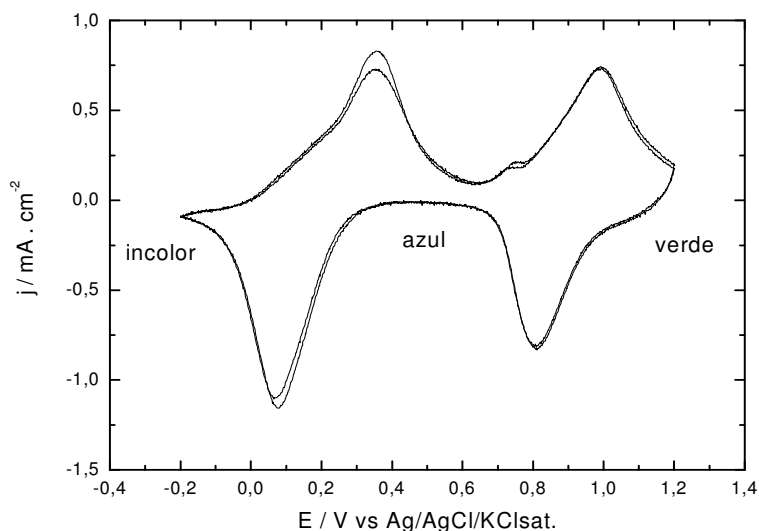
Assim, se a síntese se estendesse, de acordo com as leis de Fick<sup>30</sup>, os coeficientes de difusão das espécies eletroativas se alteraria com a oscilação de suas concentrações, minimizando as aproximações no sentido do eletrodo e diminuindo constantemente a corrente elétrica passada através do material até o limite comentado para um tempo infinito, apesar de que outros processos poderiam eventualmente ocorrer.

#### **4.2 Caracterização dos filmes de Azul da Prússia no meio aquoso de síntese**

Antes de realizar um estudo mais detalhado envolvendo os hexacianoferratos de um modo geral, foi necessário descobrir em quais estados de oxidação tais compostos inorgânicos se mostram mais estáveis frente às variações eletroquímicas impostas a eles.

Para isso, após sintetizados os filmes, realizou-se 5 leituras de voltametria cíclica no mesmo meio contendo KCl entre os potenciais de -0,2V e +1,2V, englobando assim todos os estados de oxidação possíveis para o Azul da Prússia.

Os resultados dessas ciclagens aparecem esboçados na figura 9 e representam uma reprodução dos voltamogramas amplamente divulgados na literatura, indicando o êxito da síntese dos filmes e o devido comportamento em meio aquoso.



**Figura 9** – Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) do Azul da Prússia sobre ITO em solução aquosa de KCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup> + precursores de síntese e  $v = 40$  mV/s. Varredura entre -0,2V e +1,2V *versus* Ag/AgCl/KCl(sat.)

Nesta última, observam-se intensos picos de oxidação entre o Branco e o Azul da Prússia e entre este último e o intermediário Verde Berlim. Nota-se também um pequeno pico entre +0,5V e +0,7V acoplado com o sinal da transição para o Verde Berlim, bem como a presença de intensos picos de redução deste último para o Azul e o Branco da Prússia. Atribui-se o pequeno pico de oxidação acoplado entre as etapas de interconversão Azul-Verde a uma possível acomodação das espécies no substrato durante a oxidação do Azul da Prússia ao intermediário Verde Berlim.

Um outro aspecto que merece ser comentado diz respeito a uma sobreposição bastante significativa referente à transição entre o Azul e o Verde da Prússia, tanto para os picos de oxidação quanto para os de redução.

Entretanto, o mesmo não acontece quando se trata das transições envolvendo o Branco e o Azul da Prússia, especialmente para o pico de oxidação. Nesta região, observa-se uma significativa queda nos valores máximos das correntes de pico catódica e anódica após algumas poucas ciclagens. Tal fato pode indicar a existência de vários fenômenos indesejáveis, como por exemplo, decomposição ou modificação química dos filmes com conseqüente degradação ou destruição do filme.

A isto pode estar associado uma possível formação secundária de compostos paralelamente às reações citadas até agora. Tais subprodutos não previsíveis e indesejáveis podem migrar para a solução diminuindo, degradando ou destruindo o filme do composto inorgânico ou então possuírem uma natureza diferente, sendo eletricamente neutros e

parcialmente responsáveis pela diminuição abrupta das correntes de pico neste intervalo de potenciais.

Por intermédio das razões entre as correntes de pico anódica e catódica, acredita-se que todos os processos associados a mudanças eletroquímicas entre os estados de oxidação do Azul da Prússia são do tipo perfeitamente reversíveis, apesar das referidas razões serem diferentes de 1,0. Esta diferença está possivelmente relacionada aos efeitos de queda ôhmica oriundos da natureza do substrato condutor ITO, que por ter uma condutividade elétrica inferior aos eletrodos metálicos, apresenta um efeito de maior resistência, provocando a queda ôhmica, apesar da concentração e condutividade iônicas serem relativamente adequadas para minimizar tal efeito.

Esta verificação não é imediatamente conclusiva, uma vez que existem outros critérios de reversibilidade, como outros parâmetros de natureza eletroquímica a exemplo do potencial de meio pico, potencial de meia onda, critério de Tokes, dentre outros que exigem um estudo mais detalhado e aprofundado do sistema como um todo e que não são facilmente verificáveis assim como é o critério das razões de corrente de pico utilizado neste trabalho. Assim, uma análise detalhada da reversibilidade das reações só é possível com estudos mais aprofundados<sup>30</sup>.

Sabe-se que o Azul da Prússia constitui um sistema perfeitamente reversível devido a uma gama de estudos eletroquímicos apontados por diversos autores na literatura atual<sup>24, 28</sup>, tratando-se de um processo bastante conhecido em termos dos critérios de reversibilidade possíveis e estudados.

Entretanto, deve-se observar tal critério levando em conta certos cuidados e ressalvas em relação a este parâmetro. É sempre importante lembrar que este critério é comumente válido e aplicado para o estudo de materiais presentes nas soluções em geral, não sendo considerado válido, em uma primeira aproximação, para os materiais e substâncias estudados e ciclados no estado sólido como um todo. Para estes últimos, outros critérios de reversibilidade devem ser pensados e adotados, com um maior aprimoramento do critério usado para soluções.

Dessa forma, o parâmetro adotado neste trabalho para uma verificação em termos de critério de reversibilidade é a verificação do comportamento voltamétrico de tais materiais por meio da integral de área de pico, calculando os valores de carga de oxidação e redução a partir das densidades de corrente, tanto nos voltamogramas como nos gráficos de saltos potenciostáticos.

Sendo todas as transições do Azul da Prússia governadas, em princípio, por processos reversíveis, é possível que haja diferentes valores de cargas acumuladas quando se compara os picos de oxidação com os de redução, conforme será mostrado e explicado posteriormente para um meio não-aquoso, onde tais processos continuam aparentemente válidos.

Dessa forma, acredita-se que esta diferença no acúmulo de cargas pode resultar em pequenas decomposições do Azul da Prússia no filme onde se encontra depositado, de modo a perder estabilidade com o passar de diversos ciclos.

Atribui-se esta perda de estabilidade eletroquímica envolvendo as transições entre os estados incolor e azul a uma varredura de potencial até valores relativamente altos nos quais ocorre a oxidação ao Amarelo da Prússia (no gráfico anterior somente é exposto a oxidação até o Verde Berlin).

Como este último apresenta uma solubilidade em água e em solventes orgânicos maior do que o Azul da Prússia, associado ao fato de que o meio de ciclagem é naturalmente ácido devido à presença do cloreto férrico dissolvido na solução, as espécies hexacianoferrato podem reagir em solução com os íons hidrogênicos em decorrência da acidez para gerar como um dos possíveis subprodutos, dentre vários processos possíveis, o HCN.

Os íons férricos antes coordenados por ligantes ciano, agora passam a estar coordenados por moléculas de água ou solvatados por moléculas de um outro solvente (reações 1 e 2), aumentando a dissolução das espécies presentes no filme.

Este processo promove uma diminuição na espessura do material quando este volta para sua cor azul e também, sua perda de estabilidade observada pela redução dos valores da corrente. Uma vez oxidado para o seu estado amarelo, o composto perde material iônico para a solução devido ao que fora comentado recentemente, sendo que ao reduzir-se novamente para o azul, o filme passa a ter uma quantidade menor de espécies eletroativas em seu retículo cristalino de um modo geral. Isto acarreta em uma queda no número de cargas elétricas que se aproximam ou afastam do eletrodo e assim, o filme tem sua respectiva estabilidade reduzida, frente a mudanças das condições físicas do meio.

A velocidade de varredura para a realização deste experimento (figura 9) foi de 40 mV/s, sendo parcialmente responsável pelo ligeiro deslocamento entre as posições dos picos de oxidação e redução, já que observa-se que um determinado sinal equivalente a uma oxidação não está exatamente sobre a mesma região de potencial do que o equivalente a uma redução, mas ligeiramente desviado.

O critério adotado pela velocidade de varredura é crucial para a determinação e o nível de deslocamento dos picos de oxidação e redução na leitura como um todo, já que quanto maior for a velocidade de varredura, menor será o tempo disponível para que as espécies oxidadas ou reduzidas se acomodem no retículo cristalino do sólido formado e assim, maiores serão os deslocamentos. Para evitar este tipo de erro, adotou-se a velocidade de varredura acima como padrão para todas as medidas referentes a este trabalho. Uma velocidade menor não foi testada, pois o valor adotado satisfaz os propósitos experimentais.

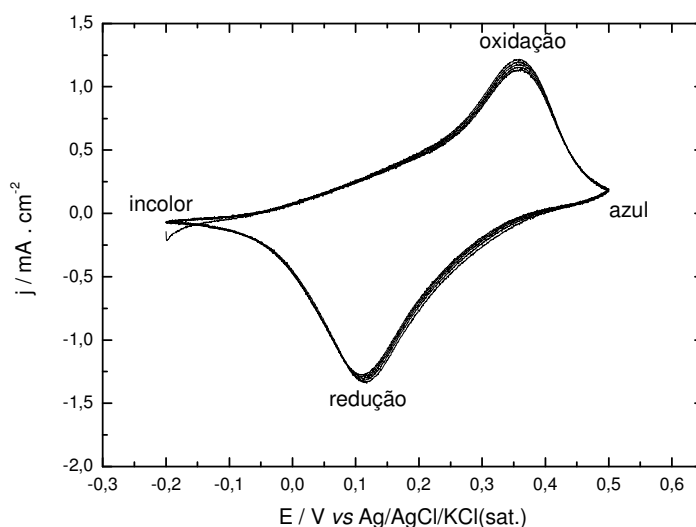
Ainda em termos dos deslocamentos de potenciais de picos de oxidação e redução, deve-se também considerar que estes últimos apresentam uma parcela de contribuição da natureza do próprio substrato condutor ITO. Aliado a outros fatores relacionados à concentração de espécies na solução, velocidade de difusão no fluxo dessas espécies e a própria velocidade de varredura de potenciais aplicado, obtém-se uma explicação relativamente completa das razões pelas quais as figuras 9 e 10 apresentam seus respectivos deslocamentos. Além disso, devido a esses mesmos fatores, nota-se uma largura de base de pico significativamente grande tanto para os picos anódicos quanto para os catódicos, como mostrado graficamente.

Uma vez considerado o aumento da solubilidade bem como a perda de estabilidade no meio reacional a transição entre os estados azul e amarelo não será útil para os estudos eletrocromicos propostos por este trabalho.

Isto permite que seja verificado uma nova faixa de potenciais entre  $-0,2V$  e  $+0,5V$ , equivalente à transição entre os estados incolor e azul, visando a obtenção de perfis voltamétricos reproduzíveis. Assim, mais 5 ciclagens foram efetuadas neste intervalo de potenciais, em um novo filme, de forma que os resultados aparecem explícitos na figura 10.

Tendo como base o exposto acima, percebe-se que ao ciclar o material apenas neste devido intervalo de potenciais, as curvas e os picos se sobrepõem perfeitamente, não havendo reduções nas correntes de pico após as 5 ciclagens. Com isso, conclui-se que o Azul da Prússia possui uma grande estabilidade eletroquímica entre estes dois estados de coloração, sendo portanto, esta transição a eleita para servir de base para os estudos de natureza espectrocronoamperométrica que se seguirão.





**Figura 10** – Voltamogramas cíclicos (5 ciclos) do Azul da Prússia sobre ITO em solução aquosa de KCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup> + precursores de síntese e  $v = 40$  mV/s. Varredura entre -0,2V e +0,5V *versus* Ag/AgCl/KCl(sat.)

Por meio da figura 10, nota-se que a decomposição surgida entre cada ciclagem deve ser insignificante, pois após 5 ciclagens entre os estados incolor e azul, não ocorre nenhuma alteração aparente dos valores máximos de corrente de oxidação e redução, de modo que os picos se sobrepõem perfeitamente, indicando uma excelente estabilidade para este material.

Com a devida verificação realizada na literatura<sup>4,7,12,26</sup> foi possível concluir que não existe, no intervalo de potencial referente às ciclagens apresentadas na figura 10, em princípio, possíveis reações secundárias indesejáveis ou que promovam a formação de subprodutos que afetem a estabilidade destes filmes. O fato da solubilidade do próprio Azul da Prússia ser comprovadamente baixa, reduz drasticamente a probabilidade de decomposição do filme ou alguma alteração em sua homogeneidade como um todo.

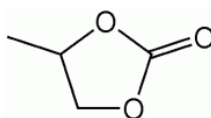
Sendo praticamente insolúvel, o PB não perde espécies iônicas em extensões consideráveis e assim, mantém praticamente constante a sua condutividade elétrica e iônica, bem como os íons devidamente posicionados no retículo cristalino do sólido. Estes permanecem disponíveis em sítios de reação propícios para alguma oxidação ou redução com grandes rendimentos, tempos de resposta de coloração e as devidas estabilidades exigidas e de extrema importância quando se trata de assuntos relacionados ao Eletrocromismo.

Uma vez discutido estes aspectos referentes aos processos de síntese e caracterização dos filmes de Azul da Prússia em meio aquoso, uma ressalva se faz

necessária. Assim, apesar de seguir e representar uma metodologia amplamente divulgada e conhecida na literatura, para um meio aquoso, os voltamogramas das figuras 9 e 10 diferenciam-se ligeiramente dos resultados observados até agora em artigos e periódicos sobre o assunto, por fatores de natureza elétrica (queda ôhmica), no sistema estudado.

#### 4.3 Caracterização dos filmes de Azul da Prússia em meio não-aquoso

As diversas amostras de filmes do Azul da Prússia foram caracterizadas em três diferentes eletrólitos, cada um deles dissolvidos em carbonato de propileno (PC) cuja fórmula pode ser vista na Figura 11.



**Figura 11** – Fórmula Estrutural do Carbonato de Propileno.

O PC é um solvente orgânico altamente polar, tendo um momento de dipolo de 4,98 Debyes<sup>31</sup>. Sendo assim, possui uma elevada capacidade de interação com outros solventes polares, se misturando em grande escala com a água, álcool etílico e substâncias de considerável polaridade, baixa massa molecular e facilidade de formação de interações de hidrogênio. Este solvente apresenta também uma elevada capacidade de promover a dissociação de sólidos (solutos) iônicos, como os sais estudados neste trabalho.

A representação química deste solvente orgânico envolve uma dupla ligação entre um dos átomos de carbono e um de oxigênio (hibridização do tipo  $sp^2$ ) e ligados a este carbono estão mais dois átomos de oxigênio e conectando-os, uma ramificação de um grupamento orgânico com ligações simples (hibridização do tipo  $sp^3$ ), em uma estrutura cíclica.

De acordo com a estrutura mostrada anteriormente, sendo altamente polar, este solvente possui uma elevada capacidade de dissolver sais de um modo geral, bem como os eletrólitos utilizados neste trabalho. Isto ocorre por meio do rompimento da estrutura reticular destes sais, ou seja, suas interações soluto-soluto e a conseqüente formação de novas interações do tipo soluto-solvente, entre o carbonato de propileno e os íons que se formam em solução, sendo tais forças mais intensas do que as que mantinham as espécies iônicas em suas respectivas posições reticulares.

Entretanto, ao contrário da água, o carbonato de propileno não possui a capacidade de formar interações de hidrogênio entre suas próprias unidades moleculares, uma vez que

os átomos de oxigênio estão ligados diretamente aos carbonos da estrutura e os hidrogênios se encontram ligados a estes carbonos.

Como as diferenças de eletronegatividade entre os átomos citados que compõem as unidades moleculares do carbonato de propileno não são significativas, as interações do tipo hidrogênio não se fazem possíveis. As forças do tipo solvente-solvente, que permitem uma maior estabilização do sistema onde ocorre a dissolução como um todo, se fazem menos intensas (semelhante a uma interação dipolo-dipolo), resultando em uma solubilização não imediata dos eletrólitos neste solvente.

Assim sendo, para que haja uma dissolução significativa, torna-se necessário o uso de um equipamento de ultra-som, que permite uma agitação mecânica de todo o retículo cristalino do sólido em grandes escalas, facilitando a “quebra” das unidades reticulares. Com isso, o processo de solvatação dos íons formados na solução torna-se facilitado, melhorando a rapidez e eficiência do processo de solubilização dos sais neste solvente.

Para todos os fins práticos envolvidos nas atividades experimentais, pode-se dizer que os eletrólitos se dissolvem completamente no carbonato de propileno, possibilitando a obtenção da solução final na concentração desejada e necessária para os estudos.

Uma vez comentados os aspectos referentes à solubilidade dos sais neste meio não-aquoso, vale ressaltar que os filmes de Azul da Prússia devidamente sintetizados foram lavados com água inicialmente, no intuito de garantir uma ótima fixação deste na superfície do vidro condutor, conforme o esperado. Durante a deposição, cria-se na interface eletrodo-solução, os chamados sítios de adsorção, que são os locais e pontos estratégicos nos quais o filme é fixado<sup>5</sup>.

De acordo com a literatura, tais interações envolvendo o vidro condutor e o composto inorgânico estão relacionados com um fenômeno de adsorção física, já que este último é facilmente extraído de sua superfície vítrea por meio de uma simples raspagem, ou uso de um detergente adequado, tornando o substrato condutor com alto grau de limpeza e pureza, fazendo-se possível sua nova utilização para outros fins<sup>5</sup>.

A lavagem dos filmes com água destilada permite verificar o quão fortemente se encontra depositado o Azul da Prússia na superfície do vidro condutor<sup>5</sup>, sendo seguido por uma secagem em estufa, pois não pode haver presença de água na caracterização do composto em meio não-aquoso.

Estando preparados para caracterização, as soluções dos sais de lítio foram preparadas em concentrações fixas de 0,5 mol/L. Este é o valor utilizado como padrão em

várias linhas de pesquisa, provavelmente por permitir as reações de interconversão do ponto de vista cinético e eletroquímico.

Os sais de lítio foram escolhidos nos estudos por razões que envolvem propriedades e características eletrocrômicas de compostos analisados com a finalidade de obtenção de dispositivos eletrocrômicos. Uma outra razão, se deve a uma falta de reagentes (perclorato, tetraflúorborato e trifluorometanossulfonato) dos demais metais alcalinos, estando presentes apenas estes compostos contendo cátions de lítio.

É importante lembrar que o uso de sais metais alcalinos é prioritário quando comparado com os de outros metais, pois estes apresentam solubilidades bem maiores tanto em água quanto em solventes orgânicos<sup>5, 25, 26</sup>.

O KCl não podia ser usado, uma vez que este estudo visa a adaptação do Azul da Prússia para ser aplicado em dispositivos (o projeto não visa a montagem deste último) e, nestes, este sal não é empregado, principalmente por questões de solubilidade em meio orgânico. Os sais de potássio em geral, não são solúveis em carbonato de propileno, nem mesmo por intermédio da aplicação de processos mecânicos de solubilização, como por exemplo, por meio do uso de um equipamento de ultra-som.

De acordo com a literatura, o uso de diferentes sais de metais alcalinos resulta em diferentes mobilidades iônicas e, conseqüentemente, em alterações nos rendimentos das propriedades eletrocrômicas de um modo geral<sup>25, 26</sup>. Tendo isto em mente, sabe-se que quanto maior for o tamanho do cátion, mais facilmente este irá ingressar para o interior do filme e manter a neutralidade elétrica do mesmo após uma reação de oxirredução.

Por este raciocínio, no grupo I da tabela periódica, o lítio será o íon com menor mobilidade em água e portanto, maior dificuldade para migrar em direção ao eletrodo, diminuindo assim o rendimento de interconversão entre os análogos do Azul da Prússia e afetando os demais parâmetros eletrocrômicos<sup>32</sup>.

Entretanto, em carbonato de propileno, devido a uma não formação de fortes interações de hidrogênio entre as moléculas do solvente, a mobilidade do lítio se torna consideravelmente maior, permitindo uma consistente melhora nos parâmetros eletrocrômicos quando comparado aos estudos em água. Com isto, realiza-se seu estudo e vasta aplicação nos filmes do Azul da Prússia devidamente analisados<sup>4, 7, 11, 32</sup>.

Do ponto de vista teórico-experimental, uma outra vantagem do uso deste solvente é o fato dele ser estável nas faixas de potencial trabalhadas para o Azul da Prússia, não sofrendo nenhum processo de oxirredução no meio reacional, ao contrário do que ocorre na síntese do composto. Neste último, a água oxida-se para reduzir o Amarelo da Prússia e

obter o produto desejado. Além disso, dependendo dos potenciais trabalhados, poderiam haver reações de evolução de gases hidrogênio e oxigênio quando se trata de um meio aquoso.

Uma hipótese levantada por alguns autores de periódicos comuns da literatura quando se tem água como solvente, é uma possível evolução de gás hidrogênio tanto durante o processo de síntese e deposição, quanto no momento da caracterização dos filmes do Azul da Prússia<sup>4, 11, 32</sup>.

Isto ocorreria devido ao fato de que o meio reacional no qual se deu a deposição é relativamente ácido e, promovendo a redução de íons ferro(III) a ferro(II), a passagem de corrente teria intensidade suficiente para reduzir também os íons hidrogênio para formar o respectivo gás. Tanto a síntese quanto a caracterização inclui um intervalo de potenciais nos quais poderia ocorrer a redução de íons hidrogênio, assim como alguns outros processos indesejáveis, incluindo a formação de novos pares redox<sup>32</sup>.

Entretanto, esta hipótese não se faz muito coerente para alguns pesquisadores, de acordo com a literatura, principalmente para a redução dos íons hidrogênios. Estes se mantêm no interior do filme depositado para garantir a eletroneutralidade e, tendo alta mobilidade tanto em meio aquoso quanto em alguns solventes orgânicos (principalmente os de alta polaridade), podem migrar também para o interior da solução. Esta movimentação de íons para manter o balanço de cargas ocorre a todo momento e envolve tanto os íons hidrogênios quanto os lítios, que possuem uma certa liberdade de deslocamento seja para o interior da solução ou para dentro do filme<sup>33</sup>.

Associado a isto, as espécies que estão diretamente em contato com o eletrodo serão aquelas que sofrerão diretamente os efeitos de variação de potencial aplicado pelo potenciostato. Isto permitirá a oxidação ou redução preferencialmente, inibindo qualquer tipo de processo eletródico redox associado com íons hidrogênio. Tal fato pode acontecer mesmo estando o sistema sob uma varredura que incluem os respectivos potenciais de eletrodo de reações secundárias. Estas poderiam ocorrer caso não houvesse nenhum filme eletrodepositado no vidro condutor<sup>5, 7, 11, 33</sup>.

Para que fosse possível o estudo eletroquímico dos filmes finos em meio orgânico, um convencional conjunto de três eletrodos foi utilizado, sendo usado como auxiliar um fio de platina e como referência um fio de prata.

Em meios não-aquosos, faz-se necessário uma modificação do eletrodo de referência pois no sistema Ag/AgCl/KCl<sub>(sat.)</sub>, existe uma solução saturada aquosa de KCl que pode interferir nos resultados. A presença de água pode contaminar o meio,

deslocando os potenciais e afetando as medidas, sendo impedido o seu uso neste tipo de estudo.

A forma mais adequada de resolver o problema consiste em usar um eletrodo de dupla junção, ou o eletrodo de referência contendo nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em meio orgânico, que consiste no eletrodo de referência usado para estudos em meios não-aquosos. Entretanto, estes apresentam o inconveniente de serem muito volumosos e, por isso, suas aplicações foram evitadas no presente trabalho.

Com isso, optou-se pelo uso de apenas um fio de prata que constitui um eletrodo de pseudo-referência, bastante usado em espectroeletroquímica em meios não-aquosos.

#### **4.3.1 – Filmes Sintetizados com Tempo de Deposição de 100 Segundos**

##### **4.3.1.1 – Voltametria Cíclica**

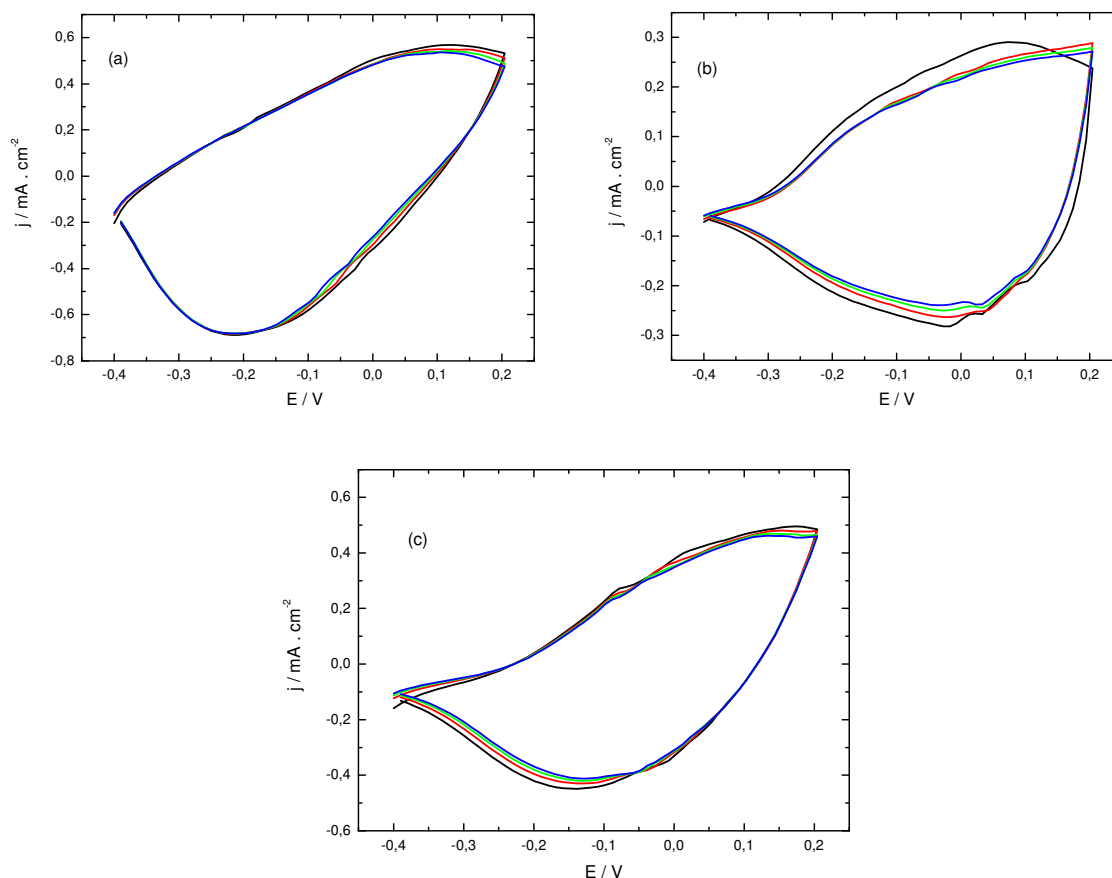
Para cada amostra, foram realizadas um total de cinco ciclagens entre os potenciais iniciais de  $-0,4\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$ , semelhante às condições relatadas no tópico anterior para as transições envolvendo o Branco e o Azul da Prússia. O intuito é o de verificar a estabilidade eletrocromica e eletroquímica via sobreposição dos picos de oxidação e redução.

Este intervalo de potenciais relativamente estreito foi escolhido no intuito de abordar os valores máximos dos picos nos quais ocorrem as maiores transições nos seus devidos intervalos de tempo entre os dois estados de oxidação, verificando exclusivamente as mudanças ocorridas entre os estados incolor e azul. Com isso, evita-se possíveis interferências caso esta janela de potencial fosse maior.

Assim, minimiza-se a possibilidade de abordar outros fenômenos possíveis, como uma conversão, em menor escala do estado azul para o verde, por exemplo, tornando tais medidas relativamente confiáveis nesta estreita faixa de potenciais.

Dessa forma, quando um dos estados está sendo convertido para o outro, a varredura é imediatamente modificada no intuito de percorrer os valores de potencial no sentido oposto, forçando o filme a retornar ao seu estado inicial. Este método permite verificar o quanto o composto irá resistir às variações de potencial sem sofrer significativas degradações ou decomposições.

A Figura 12 mostra os voltamogramas cíclicos realizados em carbonato de propileno para os três sais entre o intervalo de potenciais de  $-0,4\text{V}$  a  $+0,2\text{V}$  que corresponde visivelmente à transição Branco da Prússia – Azul da Prússia.



**Figura 12** – Voltamogramas Cíclicos de filmes de Azul da Prússia em solução: a) contendo  $\text{LiBF}_4$  b) contendo  $\text{LiClO}_4$  c) contendo  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . No gráfico estão representadas as varreduras de números 2 (preto), 3(vermelho), 4(verde) e 5(azul).  $v = 40 \text{ mV/s}$ . Tempo de Deposição de 100 segundos. Concentração dos Sais =  $0,5 \text{ mol/L}$ . Espessura dos Filmes = aproximadamente  $160 \text{ nm}$

Uma comparação direta entre os gráficos das Figuras 10 e 12 não se faz coerente, uma vez que apesar de se tratar de um meio aquoso no primeiro caso e não-aquoso no segundo, o eletrólito utilizado em meio aquoso foi o KCl e os eletrólitos trabalhados em meio orgânico, constituíram diferentes sais de lítio.

Assim, as análises comparativas serão restritas aos diferentes resultados obtidos para os três eletrólitos no meio orgânico, uma vez que se trata do mesmo solvente e de íons lítio como cátions de balanço de cargas, de modo que as diferenças entre os resultados observados, ficam por conta da diferença química observada entre os ânions de cada eletrólito dissolvido.

A primeira diferença encontra-se no intervalo de potenciais onde surgem os picos bem definidos de oxidação e redução. A segunda diz respeito a diferentes intensidades de corrente de pico anódica e catódica entre as voltametrias conseguidas em diferentes sais nas caracterizações em meio não-aquoso.

Apenas algumas ressalvas com relação a esta diferença entre os meios aquoso e não-aquoso estudados se fazem necessárias, para que seja possível entender algumas diferenças existentes em ambientes químicos distintos. Assim, no meio aquoso, os íons presentes na solução encontram-se fortemente solvatados por moléculas de água que interagem entre si por fortes interações de hidrogênio e interagem com os íons em solução por fortes forças do tipo íon-dipolo, gerando grande estabilidade para estes íons<sup>34</sup>.

Uma vez fortemente solvatados e estabilizados em solução<sup>34</sup>, acredita-se que estes íons apresentem uma certa dificuldade de difusão até a superfície do eletrodo após a aplicação de uma varredura de potencial ou algum outro tipo de perturbação do sistema. Isto se dá em relação a qualquer íon solvatado em um determinado meio orgânico, pois a intensa hidratação e as fortes pontes de hidrogênio entre as moléculas de água poderiam contribuir para dificultar o fluxo iônico no sentido do eletrodo.

Por outro lado, acredita-se que as interações íon-dipolo envolvendo o carbonato de propileno sejam menos intensas do que quando o solvente é a água, devido a um possível impedimento estérico exercido pelo solvente orgânico entre suas moléculas, dificultando uma melhor interação com os íons, ao contrário do que se observa em água<sup>34</sup>.

Uma vez que os íons em solução não estariam tão bem solvatados quanto no estudo em meio aquoso, as interações eletrostáticas entre os íons de cargas opostas podem ser altamente consideráveis e tendenciosas para manter estruturadas as ligações iônicas do retículo do sal considerado, dificultando seu processo de solubilização. Pode-se notar ao tentar dissolver os sais de lítio em PC<sup>34</sup>. Esta dissolução somente é possível com o uso de um aparelho de ultra-som, conforme já comentado, o que ajuda a reforçar esta hipótese do nível de solvatação iônica.

Um outro fator auxiliador consiste em propor que a dificuldade de difusão iônica no sentido do eletrodo seja menor para o meio orgânico. No caso do carbonato de propileno, acredita-se que as interações entre suas unidades moleculares sejam do tipo dipolo-dipolo, menos intensas do que as fortes interações de hidrogênio entre as moléculas de água, o que poderia contribuir para facilitar a difusão de íons para o eletrodo<sup>34</sup>.

Levando-se em conta que seria menos trabalhoso a difusão iônica em meio orgânico, apesar do impedimento estérico exercido pelo solvente, uma quantidade menor



de energia seria necessário aplicar ao eletrodo e ao sistema como um todo para que esta difusão seja efetivamente realizada. Consequentemente, menor seria o potencial aplicado para que este processo ocorra. A intensidade de um dado potencial aplicado está intimamente relacionada com a energia aplicada ao sistema, por unidade de carga, da definição de diferença de potencial.

Com relação a uma possível influência da natureza do eletrodo de referência usado, acredita-se ser um fator importante na explicação do deslocamento de potenciais. Na síntese e caracterização do PB em meio aquoso, utilizou-se como referência um eletrodo de prata-cloreto de prata-cloreto de potássio saturado e, na caracterização em meio orgânico, apenas um fio de prata como pseudo-referência.

Uma última ressalva com relação a esta diferença de ambiente químico entre os meios aquoso e não-aquoso, diz respeito ao processo de inserção de íons no retículo cristalino do PB. O íon lítio é o menor de todos em termos de raio iônico no grupo I da Tabela Periódica e tende a ser facilmente solvatado, da mesma forma que os respectivos ânions envolvidos nas caracterizações em meio orgânico, apesar de serem mais volumosos do que o cátion.

Entretanto, no que diz respeito aos processos de inserção de íons, diferenças significativas devem surgir devido a uma diferença de ambiente químico entre os meios aquoso e não-aquoso. Além do comentado anteriormente, pode-se supor por exemplo, que em meio aquoso, as moléculas de água devem adentrar ao retículo juntamente aos íons em solução, difundindo-se juntamente a tais íons.

Uma vez que moléculas pequenas como a água podem adentrar ao retículo do PB por questões de tamanho e dimensões da cela unitária deste último, acredita-se que o mesmo não seja possível em se tratando do carbonato de propileno, provavelmente bem mais volumoso do que a água.

Sendo assim, apenas os íons se difundiriam para o interior do filme de PB no meio orgânico estudado, de modo que a difusão das moléculas de carbonato de propileno se limitaria apenas a um nível de superfície, não podendo se difundir junto aos íons ao interior da rede cristalina do Azul da Prússia. Dessa forma, acredita-se que estas diferenças entre os ambientes químicos contribuem significativamente no que diz respeito a uma resposta elétrica de qualquer natureza, em qualquer técnica estudada.

Os aspectos de discussão de resultados em termos da comparação entre as respostas elétricas de natureza variada (voltametria e cronoamperometria) para o estudo de diferentes sais em carbonato de propileno serão devidamente abordados posteriormente. No decorrer

da discussão, serão comentados os processos de difusão iônica no sentido do eletrodo e a participação de íons e sua respectiva inserção no filme, bem como os processos de intercalação de íons lítio.

Pela figura 12, fica claro que o Azul da Prússia apresentou grande estabilidade neste meio, uma vez que nesta faixa de potencial, a sobreposição dos picos de oxidação e redução se deu sem alterações apreciáveis nos valores observados para a corrente frente à varredura de potenciais<sup>30</sup>. O mesmo comportamento também foi válido para os outros 2 eletrólitos.

Algumas verificações por meio de saltos potencioestáticos podem vir a confirmar tais fatos<sup>30</sup>. Vale ressaltar que para todas as medidas, a velocidade de varredura foi mantida constante para diminuir o número de variáveis associadas aos erros experimentais.

Conclui-se também que, em decorrência da elevada estabilidade frente aos ciclos de variação de potencial, não há significativa decomposição do filme. Assim, observa-se a olho nu que a intensidade de coloração referente ao azul permanece aparentemente inalterada.

Naturalmente, com o passar de muitos ciclos, o composto sofrerá decomposições e perderá sua eficiência e rendimento global tanto em termos eletroquímicos quanto em eletrocromáticos<sup>30</sup>. Entretanto, as reações envolvidas na decomposição do filme podem ser muito complexas devido a uma grande variedade de mudanças no meio reacional, se tornando difíceis de serem previstas, equacionadas e controladas, exceto por algumas já conhecidas, como as reações 1 e 2, por exemplo, citadas no tópico 1.2 da Introdução.

Ainda com relação à Figura 12, uma última observação se faz necessária. Observa-se comparativamente que as ciclagens realizadas em  $\text{LiBF}_4$  apresentam valores de potencial para seus picos de oxidação e redução ligeiramente mais deslocados para potenciais “mais negativos”, ou seja, para a esquerda no gráfico, quando comparado com as ciclagens em  $\text{LiClO}_4$ .

Acredita-se que tal fato tenha relação com uma possível facilidade de difusão de íons lítio para o interior do filme depositado, além de uma possível entrada de ânions tetraflúorborato no interior do retículo do PB, no processo de compensação de cargas, como será discutido mais adiante.

Assim, hipoteticamente, com ambos os íons podendo se difundir para dentro da rede cristalina do PB, menos energia seria consumida no processo de oxirredução envolvendo os átomos de ferro da estrutura, devido a uma facilidade de difusão iônica e compensação de cargas. Um potencial menor passa a ser necessário para oxidar ou reduzir

os diferentes estados de oxidação do PB, diretamente relacionado com os processos de transferência de massa que ocorrem na solução<sup>30</sup>.

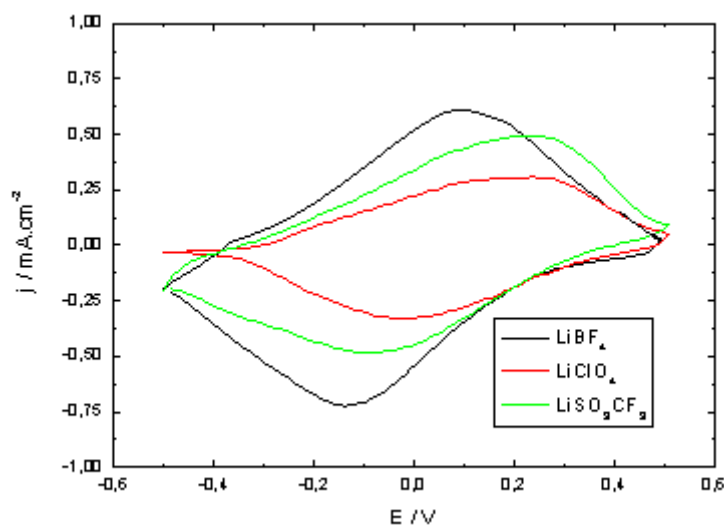
Ainda com relação à Figura 12, nota-se que o deslocamento mais significativo para potenciais “mais positivos”, para a direita no gráfico, ocorre quando o eletrólito é o  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Este comportamento pode ser explicado ao levar em conta o tamanho do ânion trifluorometanossulfonato. Mesmo com a relativamente difusão facilitada dos íons lítio para o interior do filme, o ânion neste caso, provavelmente não consegue se difundir, em grande escala, para o interior da rede cristalina do PB devido ao seu tamanho, participando majoritariamente do processo de compensação de cargas ao nível de superfície.

O fato de poder adentrar à cela unitária do PB em menores proporções, devido ao seu tamanho supostamente superior ao dos íons perclorato e tetraflúorborato, até mesmo em termos de massas molares, pode trazer como consequência um possível aumento da energia do sistema como um todo. Da mesma forma, um aumento na energia necessária para difundir os íons lítio para o interior do filme e manter o processo de compensação de cargas. Dessa forma, o potencial necessário para os processos de oxirredução ocorrerem também se eleva em decorrência desse possível aumento de energia, como se observa na Figura 12.

Com o intuito de promover uma verificação comparativa entre os três eletrólitos, foram realizadas voltametrias em uma janela de potencial maior. Fato notável é a maior transferência de cargas observada para o tetraflúorborato, de modo que os filmes apresentaram um segundo maior valor de corrente de pico em trifluorometanossulfonato, sendo o menor de todos em perclorato, como observado na figura 13.

O formato diferente e a não sobreposição dos ciclos é um indicativo das diferentes condições do meio reacional, por se tratarem de diferentes sais de lítio<sup>35</sup>. O íon tetraflúorborato é constituído de um átomo de boro central ligado covalentemente a outros quatro átomos de flúor de modo a formar uma espécie iônica em que os pares eletrônicos das ligações covalentes B-F são compartilhados pelos átomos desses elementos<sup>34, 35</sup>.

Entretanto, os átomos de flúor possuem eletronegatividade maior do que o de boro, fazendo com que a nuvem eletrônica do íon como um todo esteja deslocada para os átomos de flúor. Este fato indica uma relativa densidade da nuvem eletrônica em regiões específicas e estratégicas da espécie iônica como um todo, contribuindo para uma significativa afinidade da espécie por centros positivos, resultando em elevada reatividade e ligeiro aumento de volume devido às repulsões intereletrônicas da própria nuvem de elétrons<sup>34, 35, 36</sup>.



**Figura 13** – Voltamogramas Cíclicos de filmes do Azul da Prússia nos três eletrólitos. Síntese Potenciostática com  $E = +0,3V$  por 100 segundos. Concentração dos Sais = 0,5 mol/L. Velocidade de Varredura de 40mV/s. Espessura dos Filmes = aproximadamente 160 nm

A intensa corrente de pico (anódica e catódica) que aparece na ciclagem em  $LiBF_4$  pode ser explicada frente a uma maior mobilidade dos íons em carbonato de propileno. Uma vez que as moléculas do solvente não formam interações de hidrogênio significativamente fortes entre si ao contrário da água, os íons podem possuir uma certa facilidade em se deslocar no sentido do eletrodo, apesar do efeito estérico imposto pelo tamanho da molécula do solvente, conforme comentado anteriormente<sup>30, 37</sup>.

Acredita-se ser válida esta hipótese, uma vez que alguns estudos do Azul da Prússia em meio aquoso envolvendo diferentes sais relatam resultados menos desejáveis ao usar eletrólitos contendo íons lítio. Tal fato é justificado devido ao pequeno tamanho desses íons no grupo I e a forte solvatação que dificultaria o transporte no sentido do eletrodo<sup>34, 35, 36</sup>. Entretanto, isto não ocorre com sais de lítio em carbonato de propileno.

Juntamente a isso, como os íons tetraflúorborato não são significativamente volumosos, não há um impedimento considerável por parte destes íons na difusão do cátion até o eletrodo, ou saindo deste.

Além desses fatores, acredita-se que os ânions também participam do processo de compensação de cargas, tanto nas oxidações quanto nas reduções, conforme relatado em uma analogia com o meio aquoso<sup>25, 26</sup>.

Uma vez que o transporte de íons lítio se torna facilitado por uma possível compensação elétrica exercida pelo ânion, as cargas que se aproximam do eletrodo são

imediatamente consumidas, de modo a reduzir ou oxidar os sítios de ferro na superfície dos filmes, promovendo uma reação com o devido balanceamento elétrico e deslocamento de íons.

Como consequência, a intensidade de corrente de oxidação ou redução aumenta, uma vez que esta grandeza está relacionada com o deslocamento de cargas em direção a um dos eletrodos, por unidade de tempo.

Com relação ao íon perclorato, acredita-se ter volume semelhante ao anterior, uma vez que é constituído por átomo de cloro central ligado covalentemente a outros quatro átomos de oxigênio, de modo a gerar uma espécie iônica com carga residual igual a  $-1$ .

Uma vez que a diferença de eletronegatividade entre o átomo de cloro e os oxigênios é relativamente pequena, a nuvem eletrônica estaria menos deslocada do que no caso anterior. Assim, a densidade eletrônica da espécie como um todo tende a ser menor nos oxigênios devido ao maior grau de compartilhamento de elétrons com o átomo de cloro central.

Aliado a isso, deve-se considerar que o comprimento das ligações ClO situa-se entre o de uma simples e uma dupla ligação (estruturas de ressonância envolvendo as quatro ligações ClO), que contribui melhor ainda para que a diferença de volume entre os íons perclorato e tetraflúorborato seja menor, aumentando a mobilidade dos cátions para o eletrodo<sup>34, 35, 36, 37</sup>.

Da mesma forma que no caso anterior, acredita-se que os íons perclorato também participam da compensação de cargas na superfície dos filmes, pois devem apresentar volumes iônicos semelhantes. Entretanto, tendo bastante afinidade por centros positivos, os íons perclorato tendem a permanecer retidos por um tempo maior, em defeitos estruturais, o que diminui o fluxo de ânions na interface eletrodo-solução e aumenta o de cátions, para compensar esta diferença.

De um modo geral, deduz-se que a diferença de volume entre as espécies perclorato e tetraflúorborato são pequenas, ou seja, apresentam volumes iônicos semelhantes, uma vez que ambos os ânions são isoeletrônicos com relação à camada de valência e ao número de elétrons envolvidos nas ligações químicas.

Com isso, o fluxo de íons lítio tende a aumentar e se tornar facilitado, na interface eletrodo-solução, sendo responsável por correntes menores já que somente o cátion teria influência significativa. O tempo de resposta tende a ser mais rápido, já que somente o alto fluxo de cátions torna-se o responsável pelas variações ópticas sensíveis em um dado eletrólito e menos sensíveis em outro. Dado este panorama, conclui-se que, apesar dos íons

perclorato possivelmente participarem do equilíbrio de cargas, sua influência deve ser pequena quando comparado ao tetraflúorborato, de modo que as correntes de pico apresentam-se superiores para este último.

A intensidade de corrente torna-se menor ainda do que o esperado para o perclorato, se considerar que a nuvem eletrônica é relativamente menos dispersa do que no caso do tetraflúorborato, que apresenta uma nuvem de elétrons relativamente expandida comparado aos íons perclorato.

Com isto, a intensidade do campo elétrico como um todo devido ao perclorato tende a ser maior, sendo também maior a intensidade da atração eletrostática e afinidade química dos ânions pelos íons lítio que se deslocam em direção ao eletrodo ou contra. Acredita-se que este efeito exerce grande influência no sistema, uma vez que os efeitos de solvatação dos íons pelo solvente não são tão pronunciados como quando o solvente é a água.

Uma vez dificultados de se deslocarem da mesma forma que quando o ânion é o tetraflúorborato, provavelmente ocorre um acúmulo temporário de cargas no eletrodo até que os íons alcancem o mesmo e as cargas sejam consumidas. Isto também pode contribuir para uma intensidade de corrente menor quando a espécie envolvida é o  $\text{LiClO}_4$ , pois o deslocamento de cargas por unidade de tempo passa a ser relativamente inferior para este último.

Do ponto de vista comparativo, infelizmente a literatura não cita valores pertinentes ao volume ocupado pelos íons perclorato e tetraflúorborato solvatados. Para se realizar uma comparação indireta de seus volumes, optou-se em trabalhar com os respectivos valores de raio iônico.

O raio iônico termoquímico tabelado para o ânion tetraflúorborato é de 2,28 Å, ao passo que o raio do ânion perclorato é de 2,36 Å, conforme a literatura<sup>38</sup>. Ao se comparar diretamente estes valores, pode-se concluir que o íon perclorato seja ligeiramente mais volumoso. Esta afirmação mostra-se coerente ao considerar, além dos fatores já comentados anteriormente, que os íons perclorato apresentam um número total de elétrons em sua estrutura, superior ao total dos íons tetraflúorborato, apesar de ambos serem isoeletrônicos com relação à camada de valência de cada átomo das espécies.

Sendo assim, é de fato, razoável propor que o ânion perclorato seja ligeiramente mais volumoso do que o tetraflúorborato, devido às razões já citadas e alguns dados experimentais de raio iônico.

Uma vez considerada esta hipótese, pode-se igualmente supor que a única certeza de participação efetiva de ânions no interior da rede cristalina dos filmes de Azul da Prússia, se dá para o ânion menos volumoso, que é o tetraflúorborato. Com isso, não se sabe qual o nível de participação dos outros dois ânions no interior da estrutura dos filmes, ou seja, se participam ou não do balanço de cargas e em quais proporções. Assim, as discussões acerca de uma possível participação de ânions perclorato e trifluorometanossulfonato restringem-se ao campo das hipóteses, pois os dados eletroquímicos não são suficientes para se obter uma conclusão decisiva e definitiva sobre o raio dos íons analisados e comparados.

De certa forma, tal fato pode explicar a hipótese de apenas o ânion tetraflúorborato participar em proporções significativas do balanço de cargas no interior dos filmes, quando comparado com os demais ânions estudados neste trabalho.

A incerteza na proposição do maior íon aumenta se considerar que, aliado ao fator da simetria dos íons, a diferença nos seus raios iônicos é pequena (cerca de 0,08 Å), o que torna qualquer diferença ou erro de consideração em termos de cálculo de volume, bastante significativa e até decisiva na proposição de qual desses íons é, de fato, o mais volumoso. Devido a essas incertezas e falta de melhores dados na literatura, mantém-se válido as considerações qualitativas e descritivas propostas no decorrer da discussão envolvendo o tamanho “estimado” de cada ânion considerado.

O íon trifluorometanossulfonato apresenta uma situação intermediária. Trata-se de uma espécie relativamente volumosa no qual existem três átomos de flúor ligados covalentemente a um carbono e este, por sua vez, encontra-se ligado covalentemente a um grupamento sulfônico. Nesta estrutura, existe uma grande influência por parte dos átomos de flúor ligados ao carbono da mesma forma que os oxigênios do grupo sulfônico, no que se refere ao compartilhamento de elétrons e densidade da nuvem eletrônica como um todo<sup>35, 37</sup>.

Os átomos de flúor exercem um importante efeito indutivo na estrutura, permitindo que haja um deslocamento da nuvem eletrônica em suas direções. Em contrapartida, este mesmo efeito indutivo pode ser compensado pela presença de átomos bastantes eletronegativos semelhantes ao flúor. Este é o caso dos oxigênios do grupo sulfônico. Dessa forma, em uma primeira aproximação, pode-se afirmar que a densidade eletrônica não estaria tão concentrada nas extremidades da espécie iônica, por causa dos efeitos compensatórios de eletronegatividade entre os átomos de flúor e os oxigênios<sup>37</sup>.

Consequentemente, a espécie em questão seria menos volumosa do que o esperado e sua nuvem eletrônica mais dispersa, o que reduziria grandemente o efeito do campo elétrico exercido pelos ânions sobre os cátions na solução quando comparado ao perclorato. Isto facilitaria a migração dos íons lítio e permitiria uma maior mobilidade destes últimos, resultando em um aumento da corrente de pico anódica e catódica em relação ao perclorato.

Entretanto, sua afinidade por centros positivos não é tão acentuada quanto no caso do tetraflúorborato devido aos efeitos compensatórios dos átomos de flúor e oxigênio em sentidos opostos. Aliado a isto, espera-se que o íon  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  seja volumoso o suficiente para ingressar em menores proporções nos filmes estudados e participar do balanço de cargas. Estes fatos fazem com que sua corrente de pico catódica e anódica seja superior ao do perclorato, mas inferior ao do tetraflúorborato, conforme visto na figura 13.

Um outro fator a ser levado em consideração quando se trata do que foi discutido, diz respeito a uma possível formação de pares iônicos na própria solução. Assim como se considera os efeitos de solvatação e difusão dos íons solvatados no sentido do eletrodo, deve-se também levar em conta que, dependendo do nível de atração eletrostática de íons de cargas opostas, pode-se ter uma diferença considerável em termos dos processos difusionais. Estes últimos certamente serão influenciados por tais forças eletrostáticas.

Dessa forma, mesmo estando devidamente solvatados, pode ocorrer de certos íons de cargas opostas terem suas interações eletrostáticas intensas o suficiente para agruparem-se entre si, formando os chamados pares iônicos. Estes seriam formados por uma unidade de íons lítio ligados diretamente a uma unidade de respectivos contraíons, gerando espécies eletricamente neutras, porém devidamente solvatadas por causa das diferenças de eletronegatividade da própria espécie formada. Tal fato pode alterar de algum modo o processo difusional destas espécies no sentido do eletrodo e, possivelmente, sua mobilidade e grau de solvatação, sendo este mais um fator a ser considerado em termos de comparação.

Entretanto, não se sabe o real efeito causado pela presença desses pares iônicos na solução de caracterização em termos de facilitar ou dificultar a eficiência, formação e estabilização dos processos redox ocorridos e da acomodação de espécies no filme obtido. Não se sabe, portanto, o nível de interferência exercido no que se refere à participação de ânions no balanço de cargas, se isto facilita ou não a difusão iônica ou se prejudica a mesma devido à formação dessas espécies eletricamente neutras, alterando uma possível



atração no sentido do eletrodo, devido a possíveis mudanças relacionadas ao campo elétrico entre o eletrodo e os pares iônicos também existentes na solução.

É importante ressaltar que esta discussão para a explicação do comportamento voltamétrico do PB nos três diferentes eletrólitos baseia-se em hipóteses, uma vez que faltam dados experimentais na literatura sobre o comportamento iônico em meios não-aquosos.

#### **4.3.1.2 - Espectrocronoamperometria**

Os estudos de espectrocronoamperometria por meio da aplicação de saltos de potencial, foram realizados, tendo como registro a variação da corrente em função do tempo.

Os objetivos envolvidos na aplicação de saltos de potencial incluem a verificação da própria estabilidade dos filmes frente a uma variação abrupta de potencial aplicado, além de fornecer resultados quantitativos para que se possa situar o material em estudo.

Para a realização de tais saltos escolheram-se os potenciais de  $-0,3\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$  porque são os menores valores de potencial onde se observa uma variação perceptível na cor dos filmes estudados.

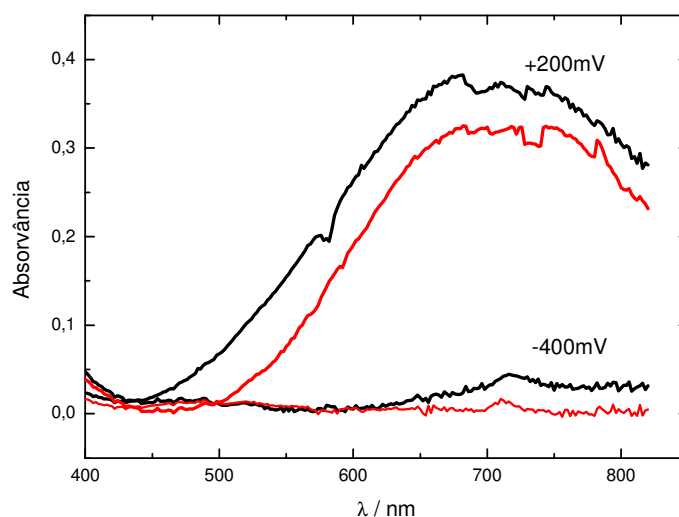
Dessa forma, os estudos de espectrocronoamperometria consistiram na aplicação de saltos de potencial, referentes aos estados incolor ( $E = -400\text{mV}$ ) e colorido ( $E = +200\text{mV}$ ) dos filmes. Uma vez acoplados o potenciostato ao espectrofotômetro, obteve-se registros de variações da absorbância de luz em função do tempo do experimento para o comprimento de onda de  $683\text{nm}$ . Este último equivale, no presente estudo, ao comprimento de maior absorção de luz pelo PB, conforme pode ser visto na Figura 14, que confirma a transição incolor – azul apresentada pelos filmes nos referidos potenciais.

Para estabelecer por quanto tempo seria necessária a aplicação de tais saltos, foram feitos experimentos usando intervalos de 60 segundos. Nestes, ficou claro que tanto a absorbância quanto a corrente elétrica se estabilizaram após 20 segundos e por isso, este foi o tempo escolhido para cada salto. Por questões operacionais, foram registradas as medidas após 10, 50, 90, 130, 170 e 210 saltos.

Os saltos potenciostáticos em intervalos de 60 segundos se mostram ideais para a determinação do tempo de resposta. Uma vez que o sistema se estabiliza após 20 segundos da aplicação de uma perturbação elétrica, em 60 segundos entre cada perturbação, as

espécies devem estar melhor acomodadas quando comparado a alterações realizadas em 20 segundos.

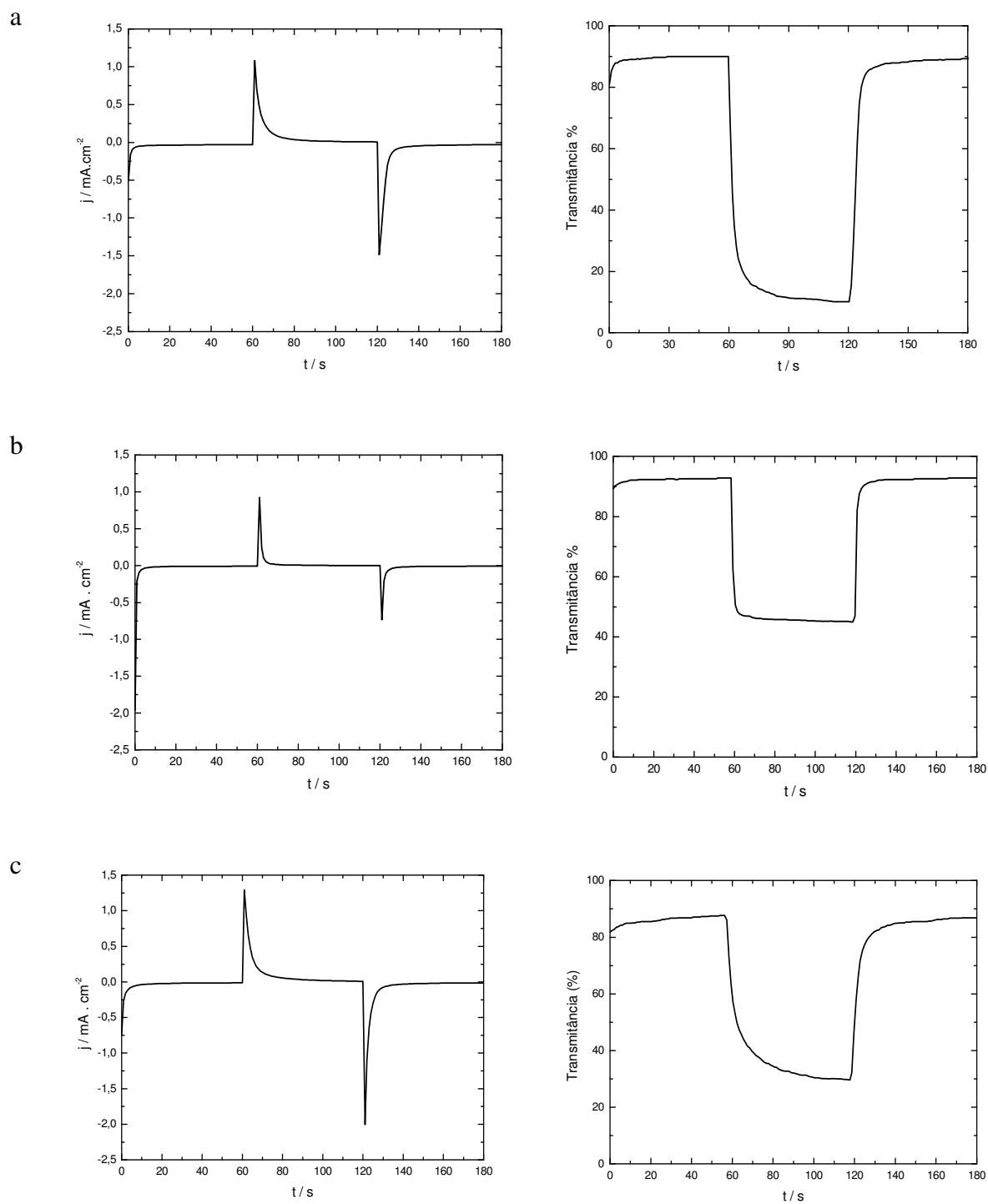
Tal procedimento permite uma resposta mais confiável, coerente, com influência menor de possíveis variáveis indesejadas e até mesmo reproduzível do que uma possível determinação em 20 segundos de aplicação.



**Figura 14** – Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo  $\text{LiBF}_4$  (linha preta) e  $\text{LiClO}_4$  (linha vermelha) obtidos com o eletrodo polarizado em versus prata

A figura 15 mostra um panorama comparativo entre as respostas elétrica e óptica obtidas para a aplicação de 3 saltos potencioestáticos de 60 segundos em filmes estudados para os três eletrólitos considerados.

O tempo de resposta óptica foi calculado com base nos gráficos de resposta óptica dos filmes analisados. Para tanto, verifica-se o valor total da variação da transmitância entre os estados incolor e azul, ou seja, determina-se esta variação ( $\% \Delta T$ ). Na seqüência, calcula-se o equivalente a 2/3 deste valor inicial de variação, conforme o procedimento usual e formal da literatura, como já comentado na Introdução, sobre este parâmetro eletrocromico (vide Figura 16).

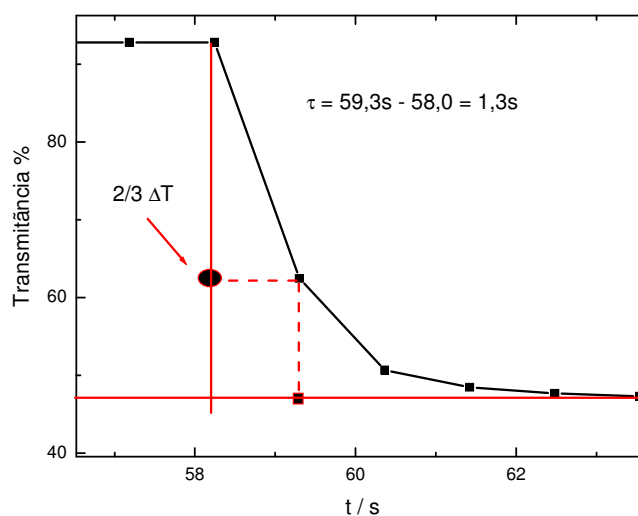


**Figura 15** – Respostas Elétrica e Óptica, respectivamente, para filmes do PB com cerca de 160 nm de espessura, caracterizados em meio orgânico propilênico. Na linha “a”, as respostas de um filme caracterizado em LiBF<sub>4</sub>. Na linha “b”, em LiClO<sub>4</sub> e na linha “c”, em LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Em todos os casos, foram realizados 3 saltos potencioestáticos em intervalos de tempo de 60 segundos entre cada salto. Os potenciais aplicados foram de -0,3V e +0,2V *versus* pseudo-referência de prata.

Uma vez calculado este valor de 2/3 da variação total de transmitância, soma-se ou subtrai-se este valor do resultado de transmitância observado no início da variação abrupta deste parâmetro (a soma ou subtração em relação ao valor inicial da mudança de cor depende do que está sendo verificado, ou seja, se se trata de uma redução ou de um aumento da transmitância). A seguir, localiza-se este valor de transmitância no gráfico e anota-se o valor equivalente ao tempo do experimento ( $t_2$ ), observando pelo eixo das abscissas.

Posteriormente, anota-se o valor do tempo de experimento ( $t_1$ ) em que o material começou a mudar de transmitância abruptamente e, com isso, realiza-se o cálculo da diferença entre os tempos da transmitância inicial e aquela calculada e observada para a soma dos 2/3 da variação com o valor inicial, de modo a obter uma variação de tempo ( $\Delta t$ ) dado pela diferença entre “ $t_2$ ” e “ $t_1$ ”. Assim, com este cálculo de variação, obtém-se o desejado tempo de resposta óptica.

O gráfico da Figura 16 ilustra os princípios adotados na realização dos cálculos desta natureza, obedecendo as etapas de determinação explicitadas anteriormente.



**Figura 16** – Ilustração das etapas de cálculo do tempo de resposta óptico para o exemplo do escurecimento para Azul da Prússia em PC/LiClO<sub>4</sub>.

Através dos saltos em intervalos de 60 segundos, foi possível calcular o tempo de resposta conforme pode ser visto na tabela 1 a seguir. Nota-se que o tempo de resposta tanto para o escurecimento quanto para o clareamento obedeceu à seguinte ordem: LiClO<sub>4</sub> < LiBF<sub>4</sub> < LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

Este fato representa um outro indício de que os ânions participam do processo de compensação de cargas em meio não-aquoso, uma vez que quanto maior o tamanho do ânion, maior o tempo de resposta observado experimentalmente.

**Tabela 1** – Tempos de Resposta para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 60 segundos cada salto. Tempo de Deposição de 100 segundos.

<b>Eletrólito</b>	<b>Tempo de Escurecimento / s</b>	<b>Tempo de Clareamento / s</b>
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	2,7	4,2
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	1,3	1,8
<b>LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	5,8	4,3

Pela Tabela 1 ficou claro que o maior tempo de resposta seria de ~6 segundos. Então, uma vez que após 20 segundos em cada um dos saltos de 60 segundos, o sistema apresentava comportamento constante até o próximo salto, convencionou-se aplicar cada salto por 20 segundos nos experimentos de espectrocronoamperometria.

Entretanto, torna-se necessário realizar uma verificação prévia das medidas de tempo de resposta, em termos da precisão conseguida para estas medidas. É importante ressaltar que tanto o potenciostato quanto o espectrofotômetro recolhiam e memorizavam os dados das leituras e varreduras aplicadas, com as perturbações de potencial impostas ao sistema, em informações numéricas e gráficas coletadas a um intervalo de tempo constante de cerca de 0,1 segundo.

De acordo com a análise dos gráficos expostos na Figura 15, observa-se os valores máximos de corrente de pico anódica e catódica seguindo a ordem  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 > \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4$ , tendo as correntes de pico seus menores valores neste último eletrólito.

Um outro aspecto relevante no que se refere ao comportamento elétrico dos filmes, diz respeito a um aparente desnível de intensidade entre as correntes de pico anódica e catódica, principalmente para os sais cujos ânions participantes são o tetraflúorborato e o trifluorometanossulfonato, sendo esta diferença a menor de todas para o íon perclorato.

Sendo assim, observa-se que, aparentemente, as correntes de pico catódicas seriam mais intensas do que as anódicas, como se nota na primeira fileira de gráficos da Figura 15.

Entretanto, graficamente, um pico pode aparentar uma intensidade maior, mas apresentar uma largura de base de pico menor e vice-versa. Uma vez que tanto a intensidade quanto a largura de base de pico influem no cálculo de cargas transferidas na interface eletrodo-solução, a área dos picos pode apresentar resultados diferentes do

esperado para as cargas, induzindo a um resultado errôneo apenas por uma simples inspeção visual dos gráficos de resposta elétrica.

Portanto, a ordem de intensidades de densidade de corrente observadas como  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 > \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4$ , não é conclusiva, principalmente em se tratando dos eletrólitos tetraflúorborato e trifluorometanossulfonato de lítio, que apresentam densidades de corrente de pico, relativamente próximas entre si quando comparados à densidade de corrente do perclorato de lítio.

A ordem observada para as densidades de corrente de pico na Figura 15, aparentemente contrasta com a ordem observada nos voltamogramas da Figura 13. Isto pode, em uma primeira aproximação, ser explicado levando em conta que nas técnicas de voltametria, as variações de potencial são menores e constantes. Com isto, as perturbações impostas ao sistema também se fazem menores e constantes.

É importante observar que, sendo um processo dinâmico com uma variação constante de potencial, as técnicas de voltametria apresentam uma taxa de variação de potencial pequena por unidade de tempo, de modo que o número de defeitos estruturais associados a este tipo de perturbação devem ser menores. Com isto, as espécies tenderiam a se acomodarem melhor na estrutura, o que facilitariam os processos difusionais de cátions e ânions na interface eletrodo-solução.

Por outro lado, em saltos potencioestáticos, as variações de potencial são significativas e acontecem de forma abrupta, por unidade de tempo, de forma que o número de defeitos estruturais, tende a ser maior, decorrente destas oscilações abruptas. Dessa forma, as espécies no interior do filme não teriam um tempo suficiente para se acomodarem da melhor forma possível, dificultando de certa forma, os processos difusionais de cátions e ânions na interface do filme, em comparação com os processos e técnicas voltamétricas. Dessa forma, tem-se então uma maior dificuldade inicial de difusão de espécies na interface eletrodo-solução. Com isto, as velocidades de difusão e migração por efeitos de campo elétrico, tendem a ser menores devido às variações menos intensas de potencial.

Assim, tem-se na Figura 13 os voltamogramas realizados nos três eletrólitos, apresentando densidade de corrente seguindo a ordem:  $\text{LiBF}_4 > \text{LiSO}_3\text{CF}_3 > \text{LiClO}_4$ . Ao contrário, nos saltos potencioestáticos de 60 segundos apresentados na Figura 15, a ordem inverte para os dois primeiros eletrólitos:  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 > \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4$ .

O referido cálculo quantitativo das respectivas cargas pelo método de integral gráfica dos picos de densidade de corrente em função do tempo foi realizado para os saltos

potenciostáticos de 20 segundos apresentados posteriormente e que serão discutidos no devido momento oportuno.

Com relação à resposta óptica, observa-se graficamente que, para o  $\text{LiBF}_4$ , a transmitância apresentada para o filme estudado decai rapidamente nos primeiros segundos e continua a decair progressiva e lentamente (estado azul) até a mudança do potencial aplicado de +0,2V para -0,3V. A partir de então, sua transmitância eleva-se novamente (estado incolor), progressiva e lentamente até um dado patamar, estabilizando-se.

Comparativamente, para o  $\text{LiClO}_4$ , a transmitância decai significativamente de forma mais abrupta do que no caso anterior, mantendo-se praticamente constante até a mudança abrupta de potencial de +0,2V (estado azul) para -0,3V (estado incolor). O aumento da transmitância também se dá de forma abrupta em comparação com o caso anterior, ou seja, para a redução da transmitância, em um curto intervalo de tempo.

Por fim, com relação ao  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , observa-se a menor taxa de redução da transmitância por unidade de tempo, de modo que a transmitância decai aos poucos até o momento de se alterar novamente o potencial aplicado. Uma vez alterado esse potencial, nota-se também que o aumento da transmitância é também relativamente lento até estabilizar-se.

Com base nestas afirmações, observa-se pelos gráficos da segunda coluna da Figura 15, que os possíveis tempos de resposta tanto para o escurecimento, quanto para o clareamento, seguem a seguinte ordem:  $\text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4 < \text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Tal previsão dos tempos de resposta concorda com os valores quantitativos apresentados na Tabela 1.

Com base nas hipóteses levantadas para as discussões inerentes ao comportamento voltamétrico dos filmes do PB, pode-se propor alguns novos modelos para explicar a ordem observada para os tempos de resposta apresentados.

Dessa forma, observa-se que, pela Tabela 1, o filme estudado em  $\text{LiClO}_4$  apresentou o menor tempo de resposta, seguido pelo filme verificado em  $\text{LiBF}_4$  e tendo o filme com comportamento observado em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , o maior tempo de resposta entre os eletrólitos.

Nota-se também, pela resposta óptica dos filmes, na Figura 15, que a maior variação de transmitância se deu para o estudo em  $\text{LiBF}_4$ , seguido do  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  e, por último, em  $\text{LiClO}_4$ , com as menores oscilações de transmitância no decorrer dos 3 saltos potenciostáticos.

Uma vez que a intensidade de corrente de pico está intimamente relacionada com os processos de oxirredução no filme depositado, é bastante razoável supor que este fator

também esteja relacionado com a resposta óptica do filme. A cor do mesmo pode ser explicada por transições de transferência de carga entre os centros metálicos e os ligantes ciano, entre seus níveis de energia, o que possibilita a existência de diversos fenômenos ópticos como a reflexão, interferência, refração e transmissão da luz incidente na amostra.

Assim, se parte dos centros metálicos passa por algum processo redox, é natural esperar determinadas alterações nas posições dos níveis de energia, bem como na energia correspondente a cada fóton de luz emitido por cada uma dessas transições. Tais alterações podem se manifestar na estrutura como um todo, podendo até mesmo diminuir ou aumentar o número de defeitos estruturais.

A densidade de corrente envolvida nas reações de oxirredução e as variações na transmitância para cada eletrólito estudado é visivelmente observada comparando-se os comportamentos elétrico e óptico na Figura 15, para cada eletrólito. As variações na transmitância dos filmes nos eletrólitos seguem uma ordem ligeiramente distinta da densidade de corrente, ou seja:  $\text{LiClO}_4 < \text{LiSO}_3\text{CF}_3 < \text{LiBF}_4$ .

É importante ressaltar que, apenas quando se permite que as espécies que sofreram alguma perturbação elétrica se acomodem e adquiram certa estabilidade, é que as variações de transmitância tendem a seguir rigorosamente a mesma ordem observada para as densidades de corrente de pico máximas.

Neste caso, após 60 segundos do início de uma aplicação de um dado potencial, postula-se que as espécies estejam melhor acomodadas na estrutura do retículo cristalino do filme quando comparado com as perturbações realizadas a cada 20 segundos. Neste último caso, não se observa a mesma ordem entre as variações de transmitância e densidades de corrente de pico, como será observado posteriormente.

Levando-se em conta a possibilidade de participação dos ânions nos processos de balanço de carga nos filmes, bem como seus respectivos pares iônicos, acredita-se que tanto os íons lítio quanto os íons perclorato se difundam entre a superfície e o interior do filme durante os processos redox. Entretanto, sendo pouco volumoso e contendo átomos altamente eletronegativos, os íons perclorato podem interagir com os íons lítio em solução, modificando possivelmente a taxa de difusão ou a facilidade de migração dos cátions entre a superfície e o interior do filme. Isto perturba o sistema no sentido de dificultar o processamento das reações redox, sendo responsável pelas menores correntes de pico anódica e catódica em relação a outros sais e, por consequência, as menores variações na transmitância do filme.



Aliado a isso, existem os defeitos estruturais do PB, com os desvios dos átomos de ferro de suas posições reticulares originais de uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), que podem dificultar significativamente os processos de migração e difusão iônicas na interface eletrodo-solução. Algumas vacâncias estruturais podem até mesmo reter certos íons, impedindo-os de se difundirem normalmente ou retardando o fluxo iônico na interface considerada.

Por outro lado, o tamanho relativamente pequeno dos íons lítio e perclorato facilitam e aumentam suas mobilidades iônicas em solução. Os íons perclorato podem participar do balanço de cargas e tanto a presença dos cátions quanto dos ânions nos interstícios das celas unitárias da rede cristalina do PB, em determinadas posições, podem alterar o grau de absorção, emissão e transmissão da luz incidente sobre a amostra por interagirem mutuamente.

Acredita-se que tais fatores explicam a menor variação de transmitância para o  $\text{LiClO}_4$ : defeitos estruturais são capazes de “aprisionar” íons lítio ou perclorato, dificultando as saídas ou entradas dos mesmos no retículo durante a realização de um dado processo redox. O baixo tempo de resposta deve-se, provavelmente, a uma possível interação de ânions perclorato com as vacâncias estruturais em certas posições da rede que dificultam sua própria mobilidade, de forma que os processos de difusão tornam-se predominantes apenas para os íons lítio, muito menos volumosos e que passam a se deslocar na interface eletrodo-solução com uma facilidade relativamente maior, devido à sua maior mobilidade. Esta maior facilidade de difusão dos íons lítio no processo compensatório oriundo da redução na mobilidade dos ânions perclorato, poderia ser responsável pelo menor tempo de resposta observado para o perclorato de lítio, comparado aos demais eletrólitos.

No caso do  $\text{LiBF}_4$ , sendo os íons tetraflúorborato possivelmente maiores do que os íons perclorato e tendo um átomo de boro central de baixa eletronegatividade em sua estrutura, espera-se que tais ânions dificultem menos a difusão de cátions lítio na interface. Acredita-se que também participam do balanço de cargas junto aos íons lítio. Sendo altamente reativos devido à presença de átomos de flúor em suas extremidades, podem interagir fortemente com as espécies que compõem o filme. Com isso, passam a serem responsáveis pelas maiores correntes de pico detectadas, bem como as maiores variações de transmitância observadas.

Uma vez que a diferença de volume entre os íons perclorato e tetraflúorborato deve ser relativamente pequena, conforme já discutido, acredita-se que os íons tetraflúorborato

também permaneçam interagindo fortemente com as vacâncias estruturais, alterando sua mobilidade na interface. Dado este panorama, seria natural concluir que as variações de transmitância seriam tão pequenas quanto para os íons perclorato.

Entretanto, o que se observa é uma situação exatamente oposta. Não se sabe ao certo a razão deste fenômeno. O que se pode concluir é que as variações de transmitância em um filme não dependem somente da densidade de corrente de pico, reatividade dos íons, mobilidade dos mesmos e fluxo de difusão.

Com relação ao íon trifluorometanossulfonato, o seu elevado tempo de resposta comparado aos demais eletrólitos pode ser explicado por meio de fatores estéricos, pois é relativamente volumoso comparado aos íons perclorato e tetraflúorborato. Sendo mais volumoso, encontra-se mais fracamente solvatado do que os outros dois e pode interagir fortemente com as espécies que compõem o filme e suas vacâncias, apesar de apresentar uma nuvem eletrônica relativamente dispersa pela sua estrutura como um todo. Tal possibilidade pode ser responsável por facilitar a difusão de íons lítio na interface eletrodosolução, apesar de apresentar maiores chances de causar algum impedimento estérico do que outros ânions.

Ao interagir fortemente com as espécies do retículo cristalino do filme como um todo, mostrando-se bastante reativo, permite que a corrente de pico observada seja relativamente elevada (maior do que para o perclorato), mas inferior ao do tetraflúorborato por ser mais volumoso e não participar tanto do balanço de cargas quanto este último.

Assim, acredita-se que grande parcela dos íons trifluorometanossulfonato participe do balanço de cargas com mais vigor ao nível de superfície do filme formado, não conseguindo se difundir para o interior do filme em grandes proporções. Além do volume, isto também se deve à quantidade de defeitos estruturais presentes no retículo do PB.

Assim como o íon trifluorometanossulfonato apresenta-se em uma situação intermediária no que se refere à densidade de corrente de pico, o mesmo é válido para o seu perfil óptico que, neste caso, também situa-se entre os íons tetraflúorborato e perclorato, em termos da variação total de transmitância, como se nota na Figura 15.

Um outro aspecto relevante ainda no que se refere ao tempo de resposta, são as diferenças relativamente significativas entre o tempo de escurecimento e o de clareamento quando se trata de um mesmo eletrólito. Tais diferenças são mais acentuadas quanto maior for o número de defeitos estruturais e vacâncias presentes na estrutura do filme como um todo, pois tal fato interfere no deslocamento e acomodação dos íons no interior do filme. Tem-se então uma promoção de alterações no comportamento óptico à medida que tais

íons se deslocam pelo interior da estrutura, interagindo em maior ou menor intensidade com a luz incidente e com possíveis fótons emitidos pelos átomos do retículo, nas transições eletrônicas de transferência de cargas entre os centros metálicos e os ligantes ciano.

Uma outra possível explicação para estas diferenças nos tempos de resposta consiste na influência dos processos de intercalação de íons lítio. Trata-se de processos em que um determinado íon se difunde para o interior do filme de PB por um caminho e se difunde para o exterior por outro caminho, provocando alterações de fluxo de entrada e saída de tais íons e mudanças consideráveis nos tempos de resposta de escurecimento e clareamento.

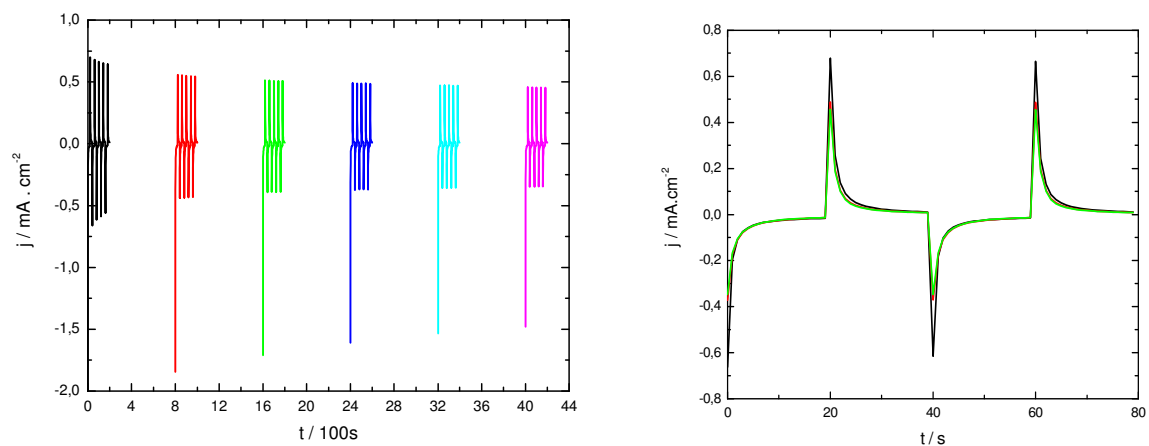
No que se refere aos demais parâmetros eletrocromicos, os mesmos podem ser determinados e discutidos dada a aplicação de saltos potencioestáticos nos potenciais de -0,3V e +0,2V em intervalos de tempo de 20 segundos, conforme já mencionado. Para tanto, são apresentadas as Figuras 17 à 22 referentes à aplicação de saltos de potencial tendo como resposta a densidade de corrente em função do tempo (Figuras 17, 19 e 21) e a variação da transmitância em função do tempo (Figuras 18, 20 e 22), para os eletrólitos.

Visando comparar os primeiros saltos com os de aproximadamente no meio da aquisição e os do fim, plotaram-se gráficos em termos da densidade de corrente (a corrente que passa pelo eletrodo por unidade de área, constituindo a razão entre a corrente total e a área máxima do filme imerso na solução eletródica) em função do tempo total do experimento.

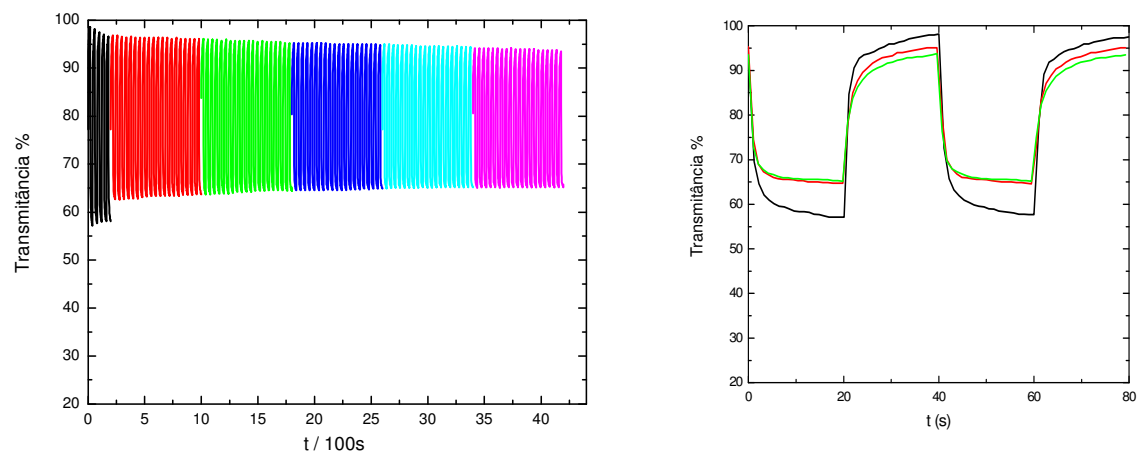
Vale ressaltar que, neste caso, o eixo equivalente ao tempo não condiz com seus valores verdadeiros, uma vez que o objetivo da sobreposição das curvas obtidas pela cronoamperometria constitui somente em uma comparação qualitativa dos resultados obtidos, em termos da variação da densidade de corrente, como observado nas figuras.

De forma análoga, gráficos de comparação entre as respostas espectrais aproximadamente equivalentes ao início, meio e fim da aquisição, tendo a escala temporal novamente descaracterizada foram plotados, uma vez que o objetivo desta plotagem consiste apenas em uma comparação qualitativa das variações de transmitâncias das curvas em estudo, conforme se nota nos gráficos anteriores, de uma forma bastante ilustrativa.

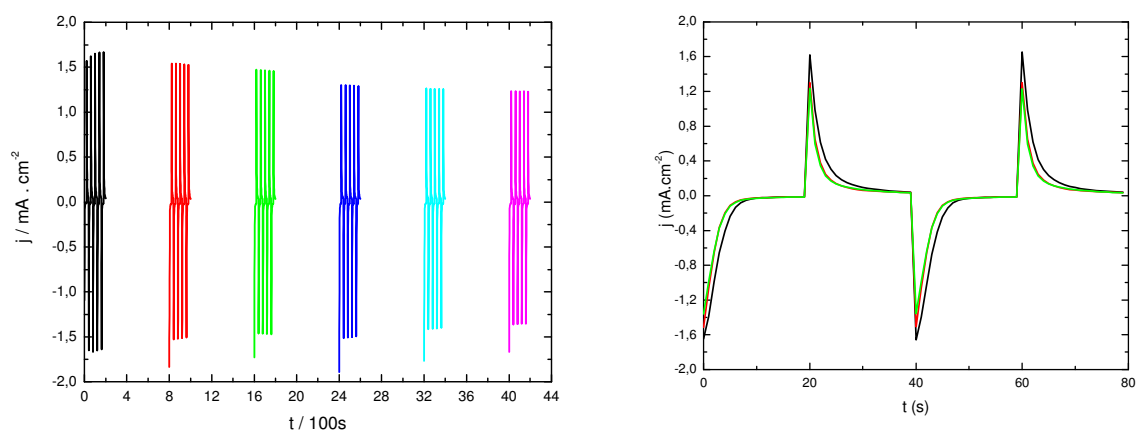
A análise das Figuras 17 a 22 revela inicialmente uma gradativa redução tanto na densidade de corrente quanto na transmitância, medidas simultaneamente, com o passar dos diversos e sucessivos saltos de potencial.



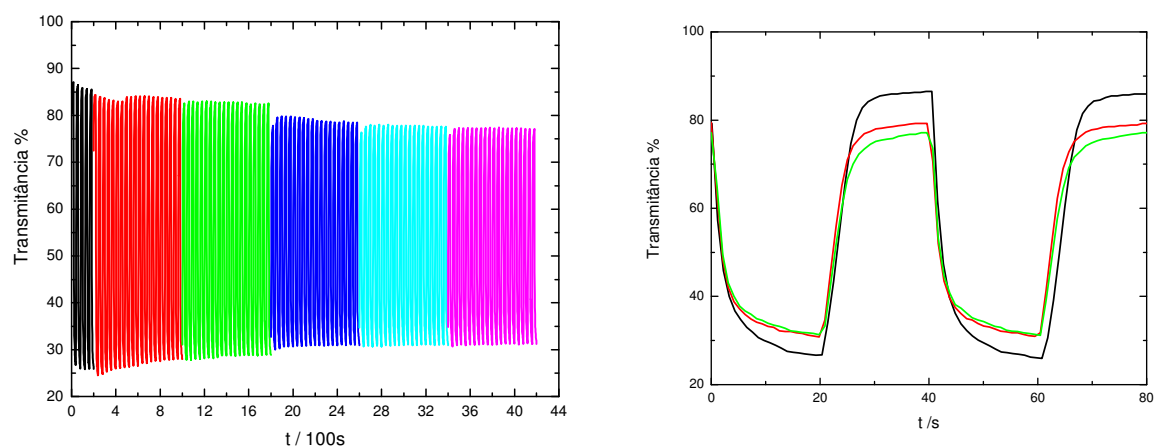
**Figura 17** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1 (preto), 90 (vermelho) e 210 (verde)



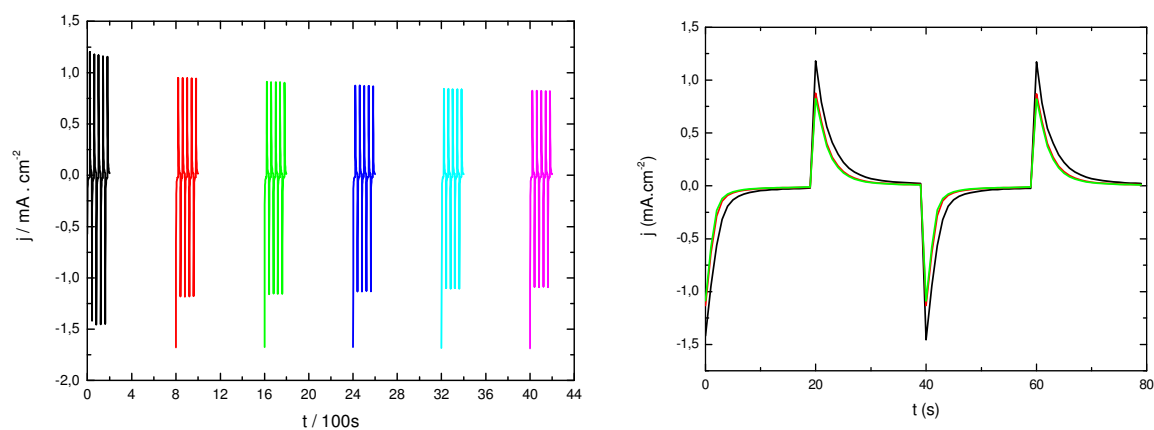
**Figura 18** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em **PC/LiClO<sub>4</sub>**. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral. b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1 (preto), 90 (vermelho) e 210 (verde)



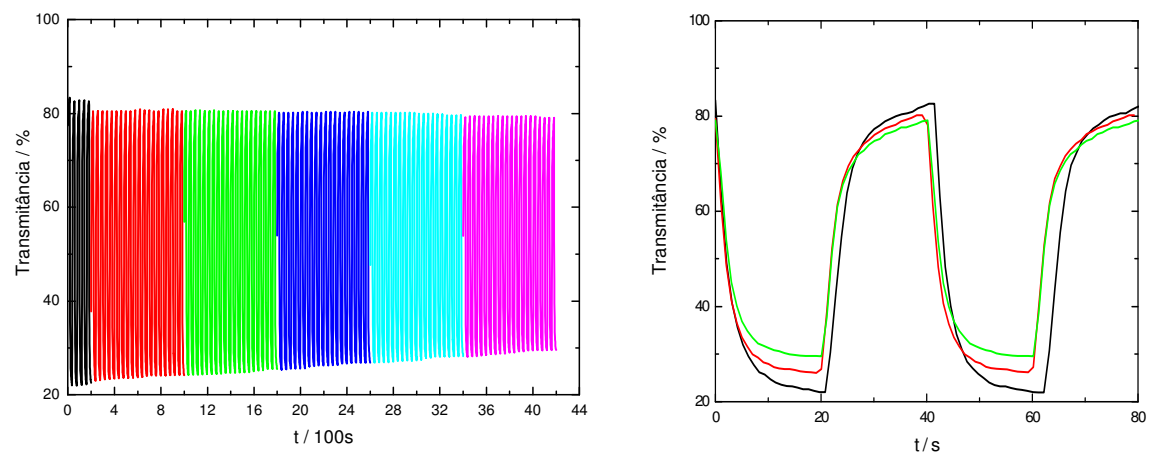
**Figura 19** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/LiBF<sub>4</sub>. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde).



**Figura 20** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/LiBF<sub>4</sub>. Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral. b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde)



**Figura 21** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral. b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde).



**Figura 22** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 100 segundos. a) Panorama geral. b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 90(vermelho) e 210 (verde).

Este resultado é bastante coerente com o comportamento previsto, pois à medida que se realiza os saltos, em intervalos de tempo de 20 segundos neste caso, o composto se mostra alterando entre os estados azul e incolor, de acordo com as reações mencionadas e discutidas na Introdução. Isto se dá variando sistematicamente seus estados de oxidação, mas também sofrendo possíveis modificações estruturais e em sua composição química, de modo a se degradar lentamente a cada mudança abrupta de potencial.

A consequência inerente a isso é a redução na quantidade de espécies eletroativas disponíveis para reagir e mudar de coloração e, promovendo um aumento na resistência do filme e subsequente diminuição da corrente que passa pelo mesmo. O potencial é mantido constante pelo potenciostato até o momento de realizar um outro salto, como é visivelmente perceptível por meio dos comportamentos elétricos e ópticos apresentados nos gráficos anteriores.

Uma menção a ser feita diz respeito aos processos de intercalação iônica, que podem ser alterados, bem como ocorrer a formação de possíveis novas espécies não-eletroativas que, eventualmente, permaneçam aderidas ao substrato. Para que um estudo quantitativo fosse feito, foi necessário calcular vários parâmetros eletrocromicos.

Cumprе ressaltar que o uso da densidade de corrente ao invés da corrente é imperativo nos estudos eletrocromicos, uma vez que quanto maior a área, maior a corrente, proporcionalmente, num dado eletrodo.

Em termos do comportamento elétrico e óptico apresentado pelos três últimos gráficos, observa-se prontamente que as intensidades de corrente de pico anódica e catódica seguem a mesma ordem decrescente dos voltamogramas e respostas elétricas expostas nas figuras 13 e 15. Este perfil era, de fato, o esperado devido a uma própria diferença na natureza dos eletrólitos, seus fluxos de difusão e graus de solvatação, como já discutido.

Uma outra observação interessante consiste no ligeiro aumento das intensidades de densidade de corrente de pico anódica e catódica para os saltos realizados em 20 segundos (Figuras 17, 19 e 21), comparado àqueles em 60 segundos (Figura 15), além da diminuição nos desníveis entre as intensidades máximas de corrente de pico para os saltos comparado a estes últimos.

Tais fenômenos podem ser devidamente explicados levando em conta que, para os saltos em 60 segundos, as espécies presentes no filme possuem um tempo maior para se acomodarem no retículo do PB, reduzindo possivelmente, o número de defeitos estruturais. Uma vez melhor acomodados frente ao potencial aplicado, tais espécies adquirem uma

estabilidade maior do que em 20 segundos de aplicação de um dado potencial, apesar da organização do sistema tender a ser maior e sua entropia menor, prevalecendo o calor liberado no processo em detrimento dos fatores entrópicos.

Este aumento na estabilidade do sistema devido a uma melhor acomodação das espécies promove, como consequência, a necessidade da aplicação de uma quantidade maior de energia ao retículo cristalino como um todo, visando alterar a estrutura do filme e prosseguir no processamento de uma dada reação química de interconversão entre os sólidos envolvidos, o PW (Branco da Prússia ou Sal de Everitt) e o PB.

Assim, apesar da desordem do sistema ser maior em saltos de 20 segundos, as espécies ainda não se encontram suficientemente bem acomodadas e posicionadas em seus espaços reticulares. As interações e ligações químicas no material não se fazem suficientemente fortes devido a esta falta de acomodação e, assim, uma quantidade menor de energia é necessário fornecer ao sistema para que uma reação ocorra, no caso dos saltos de 20 segundos. Assim, sendo menor a quantidade de energia necessária para alterar o sistema, maior será a densidade de corrente detectada na ocorrência de um processo faradaico em um dado potencial.

Já para os saltos em 60 segundos, sendo maior a quantidade de energia para alterar o sistema, menor será a densidade de corrente detectada para o mesmo potencial aplicado, pois parte da energia fornecida ao sistema será utilizada para desestabilizar o mesmo em um processo não-faradaico. Daí então torna-se possível ocorrer alguma reação, bem como transferência de cargas na interface eletrodo-solução, como um todo.

Alguns argumentos semelhantes podem se fazer válidos para explicar o menor desnível nas intensidades de corrente de pico anódica e catódica pois, em intervalos de 60 segundos, tem-se um tempo considerável entre a aplicação de um dado potencial e sua posterior mudança abrupta. Neste intervalo de tempo tem-se uma alteração relativamente significativa na estrutura final do filme devido a esta acomodação de espécies. Estas possíveis diferenças de arranjo do retículo podem ser responsáveis pelas diferenças mais significativas observadas para os saltos em 60 segundos.

No que se refere ao comportamento óptico dos filmes estudados (Figuras 18, 20 e 22), nota-se para todos eles, a seqüente diminuição nas variações de transmitância do início ao fim das aplicações de saltos potenciostáticos. Como já comentado, tal fato está relacionado à degradação dos filmes frente a estas variações abruptas e contínuas de perturbações elétricas.



Entretanto, vale ressaltar que os níveis de queda nas variações de transmitância para os diferentes eletrólitos, são diferentes e se comportam diferentemente no decorrer das aplicações das perturbações, oscilando bastante do início para a metade do número de saltos e mantendo-se praticamente inalterado, ou com poucas variações, até o fim das aplicações.

Acredita-se que, para um mesmo eletrólito, as variações de transmitância do início ao fim do experimento, podem ser explicadas considerando que possivelmente existe uma tendência natural ao aumento no número de defeitos estruturais com o passar das variações abruptas de potencial. O arranjo cristalino dificilmente volta a ter a mesma organização do início da aplicação devido aos fatores entrópicos do sistema e das vizinhanças.

Com o aumento de possíveis vacâncias estruturais e possíveis distorções na rede cristalina após certo número de saltos aplicados, a difusão de espécies iônicas na interface se torna prejudicada devido a estas distorções. Como consequência, a corrente de pico observada, bem como as respectivas transmitâncias, diminuem do início ao meio do total de saltos aplicados. Entretanto, nota-se que tais alterações se fazem menos pronunciadas da metade para o fim dos saltos realizados, indicando que o número de defeitos deve alterar pouco a partir de certo instante, assim como o fluxo de íons na interface.

Uma última observação no que se refere aos comportamentos ópticos apresentados nas figuras 18, 20 e 22, diz respeito a uma menor variação de transmitância quando o eletrólito em questão é o  $\text{LiClO}_4$  e maior quando se trata do  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Esta tendência segue o mesmo perfil para os saltos realizados em 60 segundos no que diz respeito ao íon perclorato que apresenta as menores variações de transmitância. Entretanto, ao contrário do observado em saltos de 60 segundos, a diferença na transmitância é ligeiramente maior quando se trata do íon trifluorometanossulfonato quando comparado ao íon tetraflúorborato.

Sendo o número de defeitos possivelmente maior em saltos de 20 segundos, tal fato pode ser responsável por íons bastante volumosos como o trifluorometanossulfonato não poderem se difundir para o interior do filme em quantidades consideráveis em relação ao tetraflúorborato. Dessa forma, torna-se mais problemático para este último se deslocar na interface devido a uma possível maior quantidade de íons participando no balanço de cargas do que no caso do trifluorometanossulfonato, que é mais volumoso. Assim, tendo uma participação de um número maior de ânions na estrutura, é possível que muitos íons tetraflúorborato permaneçam retidos em algumas vacâncias ou defeitos estruturais e, talvez, no espaço intersticial, permitindo uma oscilação menor na transmitância do filme,

no que diz respeito ao nível de interação entre a luz e a matéria, envolvendo os estados azul e incolor.

Os principais parâmetros eletrocromicos dos filmes de Azul da Prússia foram estimados conforme seus conceitos e definições devidamente estudados e apresentados no último tópico da Introdução deste documento.

As cargas de oxidação e redução envolvidas em cada medida de filmes analisados em intervalos de 20 segundos para cada um dos eletrólitos, foram determinadas tendo como base os diferentes gráficos das figuras 17, 19 e 21.

A próxima etapa consistiu na integração de toda a área do pico, ou seja, um cálculo envolvendo a integral da densidade de corrente em função do tempo, obtendo-se o resultado das requeridas cargas totais envolvidas nos processos redox, também determinadas em função de unidades de área do filme analisado.

Visto isso, a próxima tabela apresenta todos os resultados de cálculos referentes aos parâmetros eletrocromicos citados anteriormente e dessa forma, a serem analisados para diferentes amostras e diferentes eletrólitos, cujos procedimentos conceituais e de verificação foram devidamente discutidos no início deste trabalho, conforme comentado.

Um fato notável é o uso da grandeza relacionada com a variação da absorbância ao invés da densidade óptica para o cálculo das eficiências eletrocromicas. Este procedimento se faz coerente, pois ambos os parâmetros são matematicamente equivalentes para os devidos fins, conforme discorrido anteriormente na Introdução.

**Tabela 2** – Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 20 segundos para cada salto com 100 segundos de deposição. Os potenciais aplicados foram de -0,3V e +0,2V vs pseudo-referência de prata

Eletrólito	Área do filme / $\text{cm}^2$	Nº de Ciclos	Carga de Oxidação $Q_o / \text{mC.cm}^{-2}$	Carga de Redução $Q_r / \text{mC.cm}^{-2}$	EC/ %	$\Delta\text{Abs}_{683} / \text{nm}$	$\eta_{\text{esc}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$	$\eta_{\text{clar}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$
<b>LiBF<sub>4</sub></b>	1,56	1	4,36	-5,63	77,55	0,5126	117,5	91,13
		105	2,91	-3,93	74,03	0,4104	141,0	104,4
		210	2,81	-3,76	74,86	0,3897	138,5	103,7
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	1,53	1	1,35	-0,99	135,3	0,2350	174,3	236,0
		105	0,96	-0,85	112,5	0,1669	173,7	195,5
		210	0,89	-0,82	108,4	0,1587	178,2	193,1
<b>LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	1,71	1	3,86	-3,69	104,8	0,5750	148,8	156,0
		105	2,70	-2,41	112,2	0,4880	180,6	202,7
		210	2,53	-2,20	114,8	0,4280	169,4	194,4

Legenda: EC = Eficiência Coulômbica (EC = Carga de Oxidação / Carga de Redução);  
 $\Delta\text{Abs}$  = Variação da Absorbância e logo, da Densidade Óptica a 683 nm;  
 $\eta_{\text{esc}}$  = Eficiência Eletrocromica de Escurecimento a 683 nm;  
 $\eta_{\text{clar}}$  = Eficiência Eletrocromica de Clareamento a 683 nm.

A análise dessa tabela revelou que:

- o tetraflúorborato de lítio mostrou-se ser o pior eletrólito conforme o parâmetro eficiência coulômbica, pois foi o que mais se afastou de 100%;
- no tetraflúorborato de lítio foram encontrados os piores valores para a eficiência eletrocromica tanto de escurecimento quanto de clareamento.

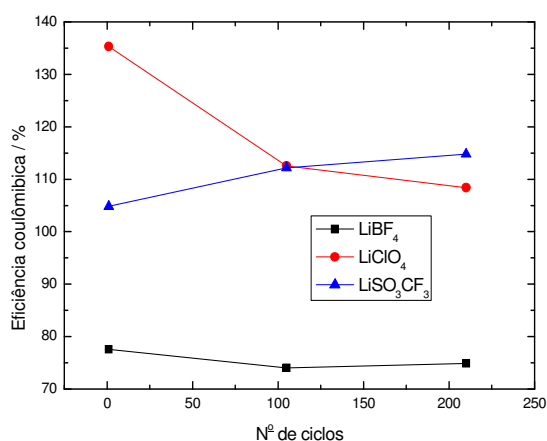
Entretanto, torna-se importante observar que, no caso das medidas realizadas com o eletrólito tetraflúorborato de lítio (LiBF<sub>4</sub>), apenas no parâmetro referente ao tempo de resposta frente às variações impostas ao sistema em termos de oscilações elétricas e espectrais, este eletrólito apresentou um comportamento satisfatório quando comparado ao trifluorometanossulfonato de lítio (LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) por possuir um tempo de resposta inferior a este último, mas superior ao do perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>), conforme foi mostrado na Tabela 1.

No que diz respeito aos demais parâmetros eletrocrômicos, as respostas em  $\text{LiBF}_4$  apresentam valores de cargas de oxidação e redução, em geral, superiores aos demais eletrólitos, assim como supera o perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) em termos da variação de absorbância a 683nm de comprimento de onda da luz. Entretanto, é visivelmente inferior em um dos parâmetros de maior importância na pesquisa de materiais eletrocrômicos, a eficiência eletrocrômica (vide tabela 2), bem como em termos, também, da eficiência coulômbica.

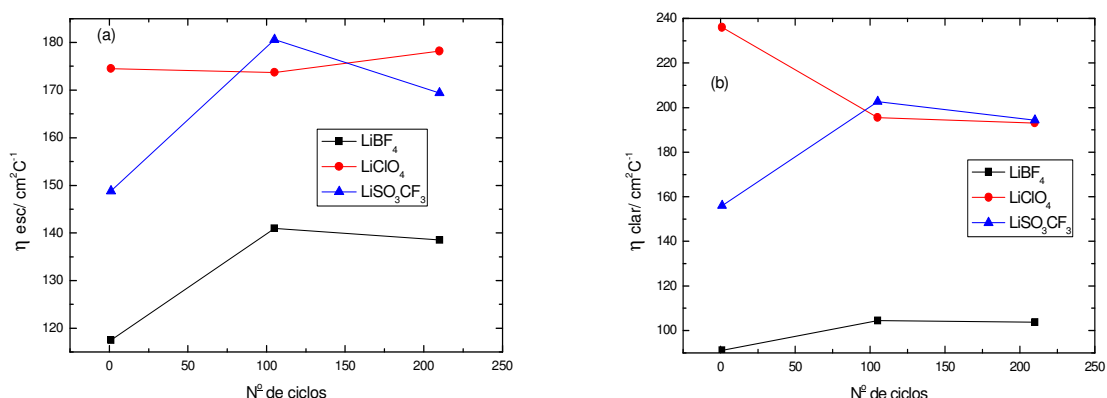
Os piores resultados conseguidos para o  $\text{LiBF}_4$ , tanto para a eficiência coulômbica, quanto eletrocrômica, ficam ainda mais em evidência quando da análise de gráficos que relacionam essas grandezas em função do número de ciclos realizados para cada filme em cada um dos diferentes eletrólitos, como pode ser visto nas Figuras 23 e 24.

Por meio do que é apresentado nessas figuras, fica evidente a má performance quando se trata do íon tetraflúorborato comparado aos outros dois eletrólitos nos dois parâmetros eletrocrômicos de maior importância para o estudo de Eletrocromismo.

Conforme o observado pela Tabela 2, os piores resultados para a eficiência coulômbica apresentados para o tetraflúorborato de lítio são oriundos da própria definição desta grandeza, que relaciona diretamente o valor das cargas de oxidação conseguidas com as respectivas cargas de redução.



**Figura 23** – Relação entre eficiência coulômbica e número de ciclos de saltos de potencial para filmes de Azul da Prússia em diferentes eletrólitos



**Figura 24** – Relação entre eficiência eletrocromática de escurecimento (a) e de clareamento (b) com relação ao número de ciclos de saltos de potencial para filmes de Azul da Prússia em diferentes eletrólitos.

Este fato permite postular que, se o número de defeitos estruturais que permanecem por mais tempo ocupados com íons tetraflúorborato aumenta, menores serão os possíveis caminhos para que os íons lítio se difundam na interface. Da mesma forma, se os íons tetraflúorborato permanecem retidos por mais tempo, os íons lítio deverão também permanecer por mais tempo na estrutura cristalina, visando manter o devido balanço de cargas. Sendo assim, é natural esperar diferenças relativamente significativas entre as cargas de oxidação e redução conseguidas.

Para reforçar esta hipótese, vale observar que as cargas de redução (difusão de cátions e ânions para o interior do filme) apresenta-se geralmente superior às cargas de oxidação (ânions retidos por mais tempo no retículo cristalino e difusão iônica para fora do filme dificultada para os cátions, visando manter o equilíbrio elétrico no filme).

Uma verificação semelhante se faz quando se trata da eficiência eletrocromática e sua definição. Dessa forma, nota-se que para o tetraflúorborato de lítio, tem-se elevadas cargas de oxidação e redução comparado aos outros dois sais mas, ao contrário dos demais, a variação da absorbância dos filmes não é proporcionalmente significativa em relação à carga necessária para promover uma dada mudança espectral no filme.

Em outras palavras, necessita-se de uma quantidade maior de cargas para provocar uma dada variação óptica no filme em comparação aos outros sais, proporcionalmente. Isto explica a baixa eficiência eletrocromática e o descarte deste eletrólito, mantendo-se o estudo somente daqueles em que, com uma injeção de cargas inferior, consegue-se uma variação óptica mais significativa.

### 4.3.2 – Filmes Sintetizados com Tempo de Deposição de 20 Segundos

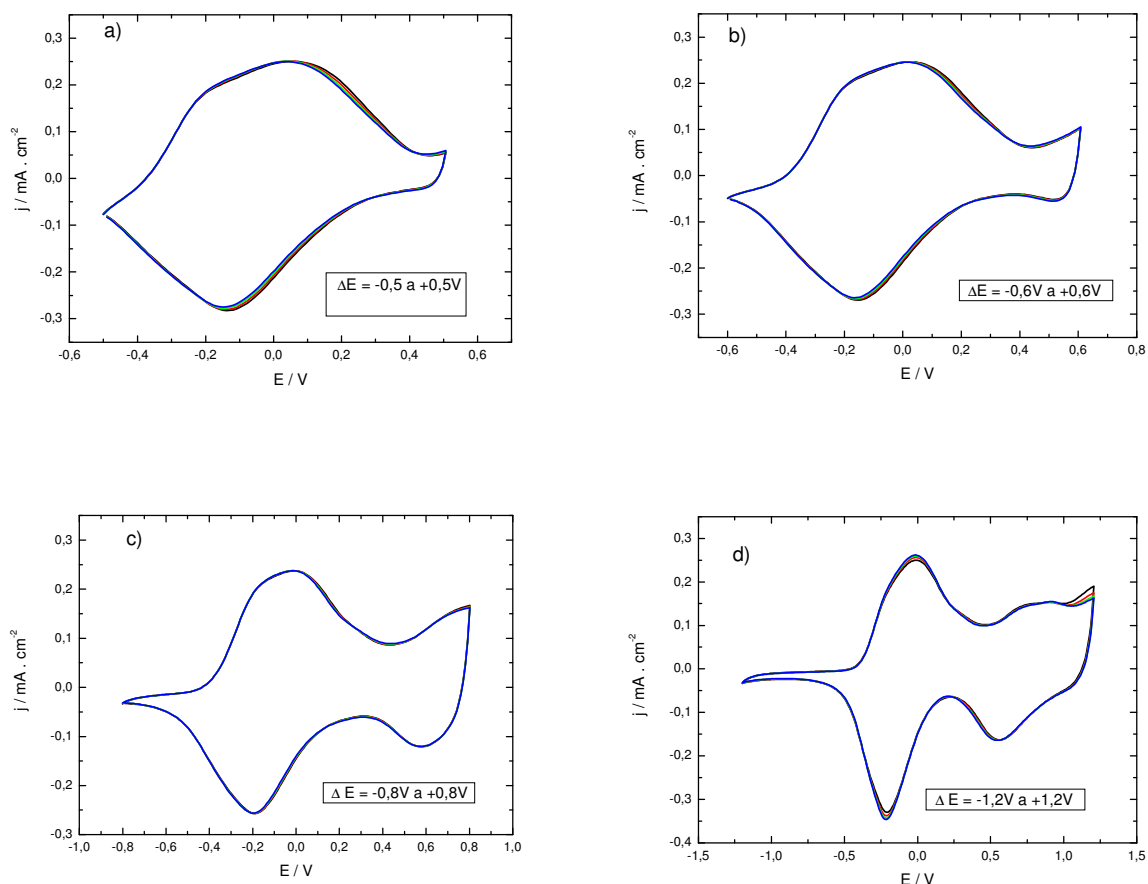
#### 4.3.2.1 – Voltametria Cíclica

Uma vez que os estudos realizados no eletrólito  $\text{LiBF}_4$  indicaram que este é o pior sal voltado para estudos eletrocromicos do Azul da Prússia, tal sal foi abandonado e o estudo eletrocromico prosseguirá utilizando-se apenas o  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{H}$  e o  $\text{LiClO}_4$ . Novos filmes do Azul da Prússia foram sintetizados visando verificar se filmes mais finos dariam melhores respostas eletrocromicas. Foram usadas as mesmas condições de síntese exceto o tempo, que foi fixado em 20 e não em 100 segundos. Novamente, fez-se uso da absorbância dos filmes, *ex situ*, para agrupar os mesmos, uma vez que valores de absorbância semelhantes indicam espessuras semelhantes.

Uma vez devidamente sintetizados e separados em grupos de acordo com as proximidades de medidas de absorbância, os filmes foram submetidos inicialmente a voltametrias em diferentes intervalos de potencial. O objetivo de tal procedimento visou determinar se, no intervalo em questão, o filme sofreria algum tipo de degradação durante o processo. Engloba-se aí, os potenciais de estudos espectrocronoamperométricos deste trabalho, -0,3V para o Branco da Prússia e +0,2V para o Azul da Prússia, sendo estas ciclagens realizadas para cada eletrólito em carbonato de propileno.

A Figura 25 a seguir, exhibe os cinco voltamogramas cíclicos consecutivos realizados em  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  em vários intervalos de potenciais visando verificar a estabilidade do Azul da Prússia nesse eletrólito. Para isso, o intervalo de potencial foi consecutivamente aumentado de -0,5 a +0,5V até -0,8 a +0,8V e na sequência, de -1,2V a +1,2V.

Através desta figura, pode-se observar que os voltamogramas para o estudo em  $\text{LiClO}_4$ , revelam uma elevada estabilidade eletroquímica dos filmes neste eletrólito, principalmente na faixa de potenciais que varia de -0,5V a +0,5V até -0,7V a +0,7V.

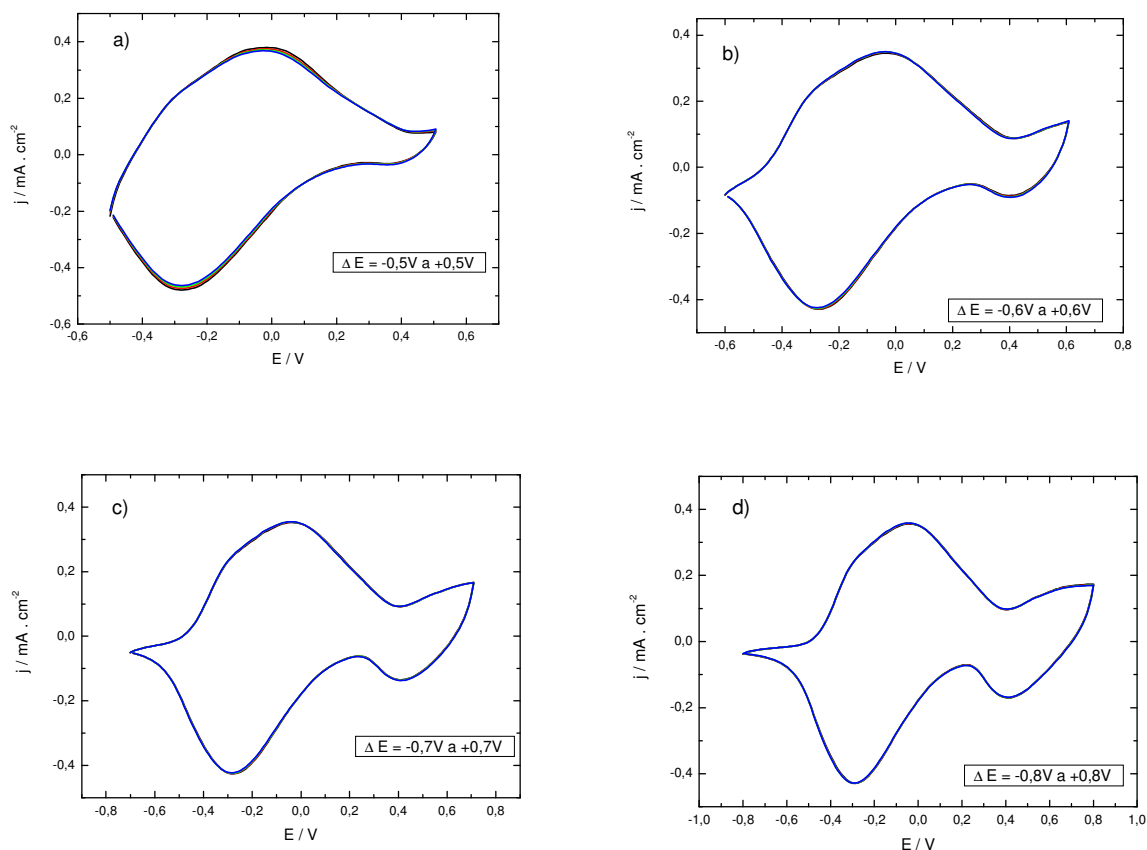


**Figura 25** – Voltamogramas Cíclicos de filme de Azul da Prússia em PC/LiClO<sub>4</sub> (5 ciclos); velocidade de varredura = 40mV/s; Tempo de deposição de 20 segundos; Espessura do Filme = aproximadamente 120 nm

Para fins ilustrativos, também foi apresentado um voltamograma com ciclagens variando de  $-1,2\text{V}$  a  $+1,2\text{V}$ , observando-se igualmente, uma grande estabilidade do Azul da Prússia neste eletrólito em meio não-aquoso. Existe, entretanto, um pequeno diferencial de que o filme se degrada ligeiramente ao se observar o pico de corrente catódico do Azul da Prússia em um potencial de cerca de  $-0,25\text{V}$ , já que nota-se uma ligeira redução na corrente máxima de pico catódico.

Essa ligeira degradação pode ser explicada pelo fato de que, em potenciais na faixa de  $+0,7\text{V}$  a  $+1,2\text{V}$ , tem-se a formação do intermediário Verde Berlim e, acima de  $+1,2\text{V}$ , forma-se o Amarelo da Prússia. Estas duas últimas variantes do Azul da Prússia apresentam solubilidades superiores em relação a este último e ao Branco da Prússia, sendo o principal responsável pela degradação gradativa do filme e, conseqüentemente, pela redução da intensidade de pico catódico.

Experimento análogo foi reproduzido em  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , como pode ser visto na Figura 26. Igualmente ao caso anterior, o filme mostra-se altamente estável do ponto de vista eletroquímico.

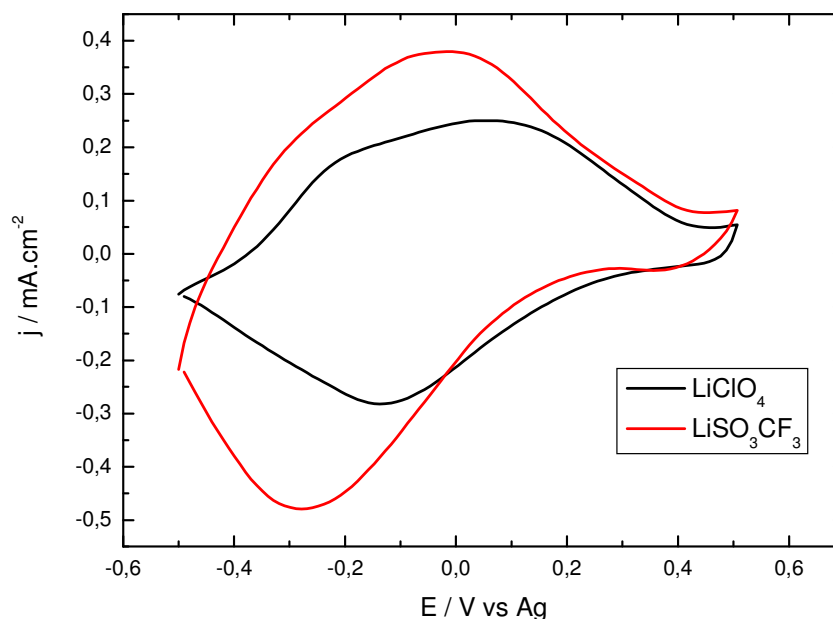


**Figura 26** – Voltamogramas Cíclicos de filme de Azul da Prússia em  $\text{PC/LiSO}_3\text{CF}_3$  (5 ciclos); velocidade de varredura =  $40\text{mV/s}$ ; Tempo de Deposição de 20 segundos; Espessura do Filme = aproximadamente 120 nm

Com o intuito de promover uma verificação comparativa entre os dois eletrólitos envolvendo aspectos eletroquímicos, confeccionou-se a Figura 27, correspondente à sobreposição das curvas voltamétricas para ambos os sais. Diferentemente do apresentado para os filmes de 100 segundos, nota-se neste caso, uma proximidade maior entre os valores de corrente de pico catódico e anódico para ambos os sais.

Tal fato pode ser abordado considerando que em filmes de menor espessura, a difusão iônica deve se tornar facilitada, resultando em um aumento significativo de corrente para o caso do perclorato. Entretanto, para o trifluorometanossulfonato, as cargas de oxidação e redução se mostram relativamente constantes comparado aos filmes de 100 segundos.





**Figura 27** – Voltamogramas Cíclicos comparativos para novos filmes em ambos os eletrólitos

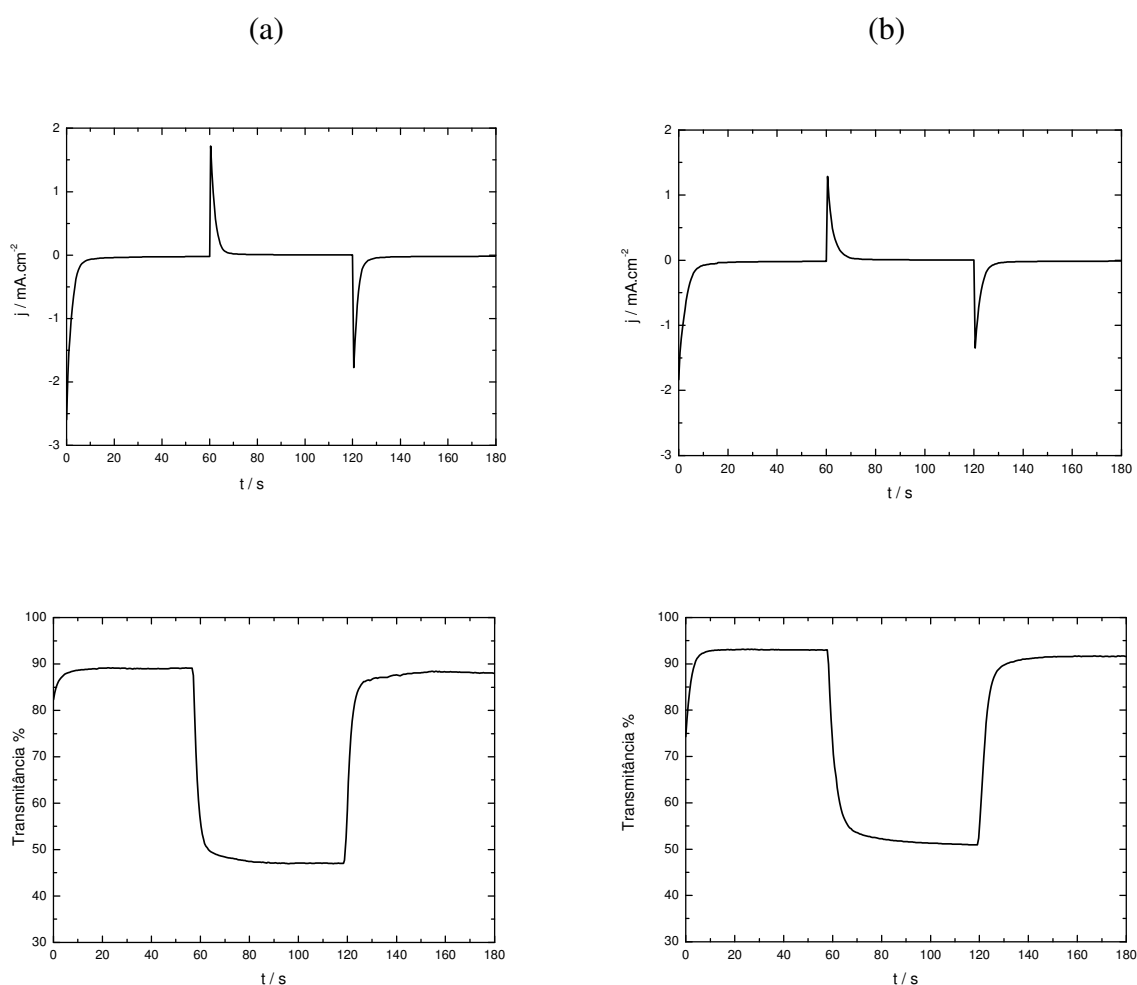
Como estes novos filmes possuem espessura menor, seria de se esperar que as cargas transferidas fossem proporcionalmente menores em relação aos resultados para filmes mais espessos. No entanto, sendo a reatividade dos ânions uma constante em relação aos experimentos em 100 segundos, acredita-se que a interação entre estes ânions e os centros positivos se torne mais intensa, o que mantém os valores de carga aproximadamente inalterados, apesar da espessura dos filmes diferir devido às diferentes sínteses.

Sendo assim, é natural esperar que os resultados em termos de densidade de corrente não sejam muito diferentes daqueles obtidos primeiramente, para filmes mais espessos. Uma vez que, neste caso, a espessura dos filmes é menor (120 nm contra 160 nm dos primeiros filmes), o número de defeitos estruturais também é menor, de modo que o contato elétrico na interface eletrodo-solução se mostra mais favorecido, facilitando a difusão iônica.

Com isto, a intensidade de densidade de corrente permanece praticamente inalterada para ambos os eletrólitos e, devido a este maior contato elétrico, os filmes tendem a sofrer um número menor de degradações do que no caso daqueles mais espessos, comparando-se a Figura 12 com as Figuras 25 e 26 para filmes menos espessos.

### 4.3.2.2 - Espectrocronoamperometria

Uma vez demonstrada a elevada estabilidade dos filmes, selecionou-se um outro filme com espessura e absorbância a 683nm semelhante ao anterior, visando verificar os demais parâmetros eletrocromicos por meio da técnica de espectrocronoamperometria. Os comportamentos elétrico e óptico dos novos filmes sofreram ligeiras alterações, como se observa na Figura 28, com saltos aplicados em intervalos de 60 segundos entre cada salto. Os tempos de resposta para os novos filmes foram determinados pelo mesmo método utilizado para os filmes depositados em 100 segundos e apresentaram resultados expressos na tabela 3.



**Figura 28** – Respostas Elétrica e Óptica ( $\lambda = 683\text{nm}$ ), respectivamente, para filmes do PB com cerca de 120 nm de espessura, caracterizados em meio orgânico propilênico. Na coluna “a”, as respostas de um filme caracterizado em  $\text{LiClO}_4$  e na coluna “b”, em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Em todos os casos, foram realizados 3 saltos potencioestáticos em intervalos de tempo de 60 segundos em cada salto. Os potenciais aplicados foram de -0,3V e +0,2V versus pseudo-referência de prata.

**Tabela 3** – Tempos de Resposta para os filmes de Azul da Prússia estudados em intervalos de 60 segundos para cada salto. Tempo de Deposição de 20 segundos.

<b>Eletrólito</b>	<b>Tempo de Escurecimento / s</b>	<b>Tempo de Clareamento / s</b>
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	1,5	2,0
<b>LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	3,6	3,5

Observa-se que, comparativamente aos filmes depositados em 100 segundos, estes apresentam tempos de resposta similares, em cada eletrólito, tanto para o escurecimento quanto para o clareamento, além da significativa diminuição deste tempo para o LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Nota-se também que os tempos de resposta foram similares no caso do LiClO<sub>4</sub> comparado ao filme mais espesso caracterizado anteriormente.

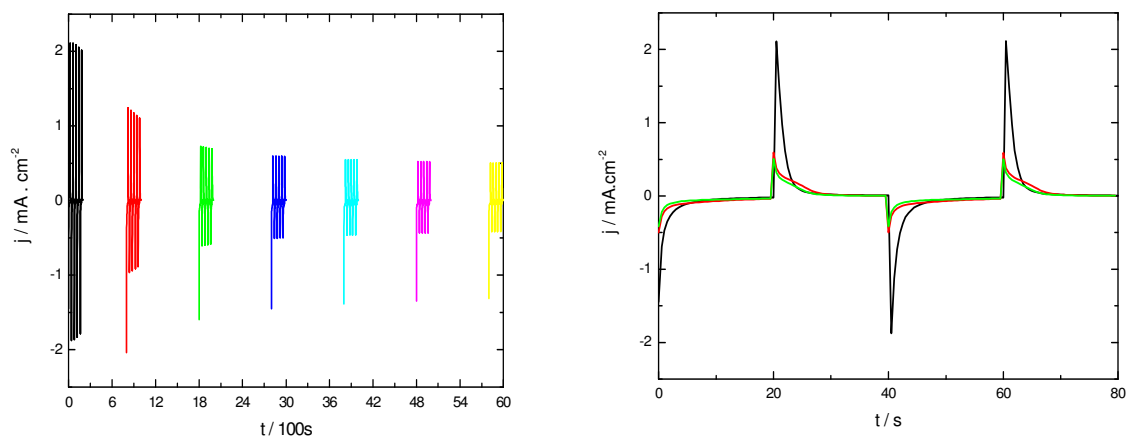
Estes fatos podem ser explicados levando-se em conta que, neste caso, os filmes são menos espessos do que os depositados em 100 segundos. Assim, tem-se um número menor de defeitos estruturais, da mesma forma que a difusão de íons para o interior ou exterior do filme torna-se facilitada, uma vez que o número de “obstáculos” para os íons e a distância de separação filme-solução são menores.

Sendo assim, devido a uma considerável reatividade e certa facilidade de difusão, o íon trifluorometanossulfonato pode interagir com maior intensidade em relação a centros positivos. Isto contribui, em partes, para a significativa redução do tempo de resposta dos filmes neste eletrólito. Aparentemente, este efeito não deve ser muito intenso para os íons perclorato, uma vez que o seu tempo de resposta permanece aproximadamente constante.

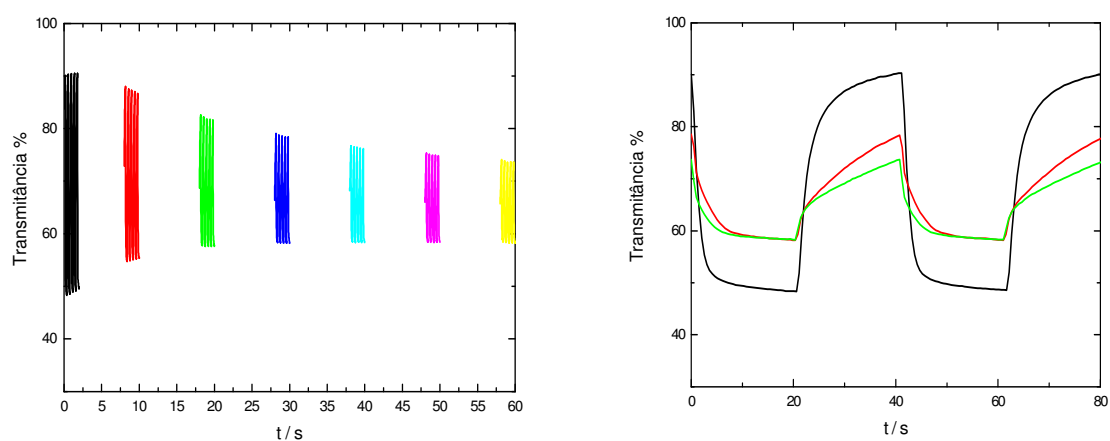
A diminuição das diferenças de tempo de resposta para escurecimento e clareamento em um dado sal é um indicativo de evolução dos processos de intercalação de íons lítio na estrutura para filmes menos espessos. Com a maior facilidade de difusão, o número de íons lítio que migra na interface eletrodo-solução deve ser aproximadamente o mesmo tanto para o interior quanto para o exterior do filme estudado, bem como a velocidade destes íons no meio em questão.

Novamente, os potenciais aplicados para os saltos potencioestáticos foram selecionados como -0,3V e +0,2V, porque são os menores valores de potencial a partir dos quais observa-se alguma mudança de cor no filme depositado. O intervalo de tempo entre cada salto manteve-se em 20 segundos e, desta vez, foram registradas as medidas após 10, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 saltos.

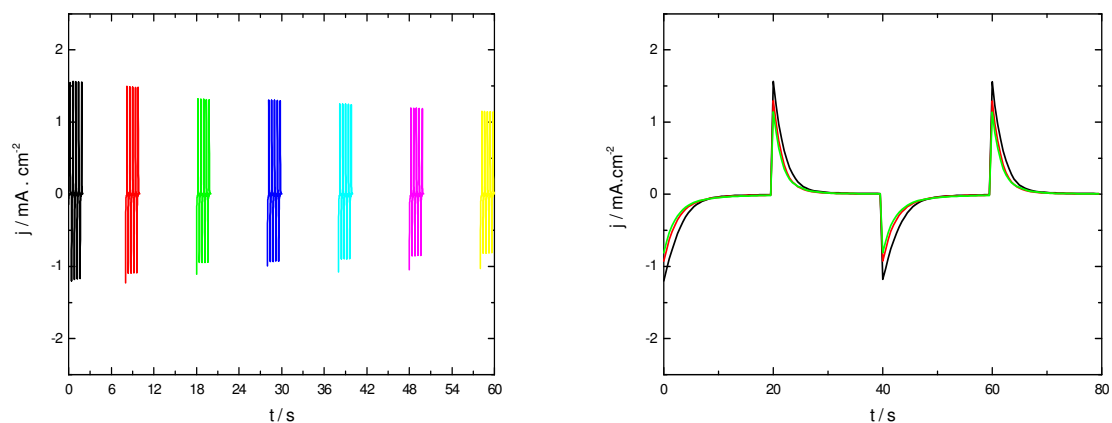
A seguir, são apresentadas as Figuras 29 e 30 referentes à resposta elétrica e ótica em LiClO<sub>4</sub> e as Figuras 31 e 32 referentes à resposta elétrica e ótica em LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.



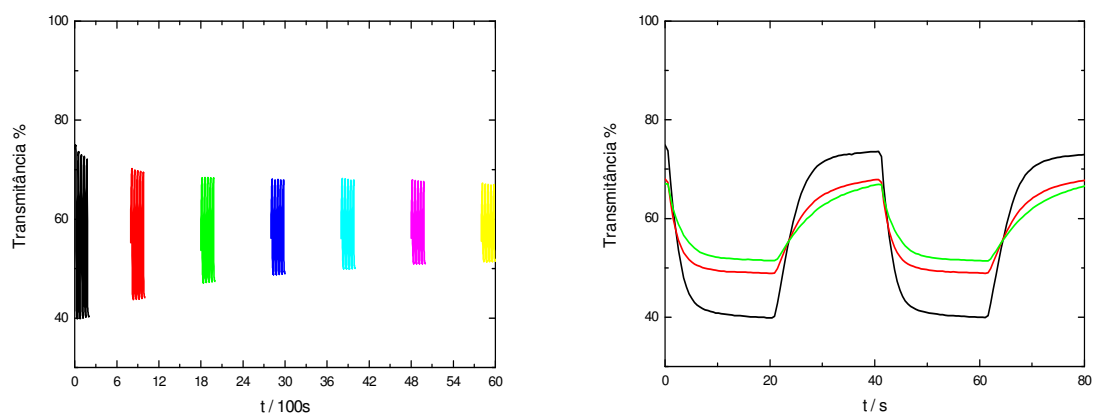
**Figura 29** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/  $\text{LiClO}_4$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde).



**Figura 30** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/  $\text{LiClO}_4$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)



**Figura 31** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)



**Figura 32** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 150(vermelho) e 300 (verde)

A análise das Figuras 29 a 32, mostra claramente que a resposta elétrica do sistema estudado em  $\text{LiClO}_4$  apresentou resultados elevados em termos de intensidade de densidade de corrente logo no início do experimento. Entretanto, com a realização sucessiva dos saltos de potencial, logo após os primeiros 50 saltos, a intensidade de corrente sofreu uma significativa diminuição, tanto nos valores referentes à oxidação do Branco da Prússia, quanto nos de redução do Azul da Prússia. Apenas depois dos 100 primeiros saltos, os valores de intensidade de corrente se estabilizaram, reduzindo-se gradativamente, conforme o esperado, até finalizar os 300 saltos.

Este comportamento em termos da resposta elétrica para os filmes estudados em  $\text{LiClO}_4$  difere daquilo que foi observado até então. Anteriormente, o decréscimo na intensidade de corrente nos 50 primeiros saltos não era tão acentuado como mostram estes últimos resultados. Tal fato será discutido posteriormente, na análise da realização de 1000 saltos potencioestáticos.

Entretanto, a resposta espectral para este filme analisado revela que, aparentemente, a redução nos valores de transmitância não foi igualmente significativa comparado às alterações elétricas, embora tenha sofrido uma diminuição significativa em relação ao que se esperava, da análise dos primeiros resultados obtidos neste trabalho.

Em termos da análise referente ao estudo no outro eletrólito, nota-se um padrão de comportamento semelhante aos outros filmes verificados também em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , tanto em termos da resposta elétrica (figura 31), quanto em termos da resposta espectral (figura 32).

Para melhor explicar os resultados conseguidos, foi confeccionada a tabela 4, referente ao cálculo dos parâmetros eletrocromicos estudados para cada filme em cada eletrólito.

Por meio dos resultados quantitativos apresentados nessa tabela, observa-se uma elevada carga de oxidação e redução para o segundo eletrólito, quando comparado com o primeiro, principalmente após 150 e 300 saltos. Entretanto, houve maiores similaridades entre as cargas de oxidação e redução para o segundo eletrólito do que para o primeiro.

Isto reflete diretamente nos valores de eficiência coulômbica, visivelmente melhores para o segundo eletrólito. Assim, a análise da tabela 4 com relação ao comportamento elétrico revelou que, durante a execução dos saltos, a carga caiu bruptamente em  $\text{LiClO}_4$  e menos abruptamente em  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Além disso, a EC manteve-se próxima de 100%, o que indica que o  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  é o sal mais adequado.

**Tabela 4** – Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia com filmes depositados em 20 segundos. Espessura do filme = aproximadamente 120 nm

Eletrólito	Área do filme / $\text{cm}^2$	Nº de Ciclos	Carga de Oxidação $Q_o / \text{mC.cm}^{-2}$	Carga de Redução $Q_r / \text{mC.cm}^{-2}$	EC/ %	$\Delta\text{Abs}_{683 \text{ nm}}$	$\eta_{\text{esc}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$	$\eta_{\text{clar}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	1,00	1	3,25	-3,07	105,8	0,2714	83,54	88,38
		150	1,70	-1,13	151,0	0,1291	75,84	114,5
		300	1,26	-0,72	173,3	0,1020	81,19	140,7
<b>LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	1,00	1	3,61	-3,74	96,58	0,2667	73,80	71,28
		150	2,66	-2,66	99,67	0,1429	53,80	53,62
		300	2,39	-2,31	103,6	0,1141	47,76	49,50

Legenda: EC = Eficiência Coulômbica (EC = Carga de Oxidação / Carga de Redução);

$\Delta\text{Abs}$  = Variação da Absorbância e consequentemente, da Densidade Óptica a 683 nm;

$\eta_{\text{esc}}$  = Eficiência Eletrocromica de Escurecimento a 683 nm;

$\eta_{\text{clar}}$  = Eficiência Eletrocromica de Clareamento a 683 nm.

Entretanto, com relação ao comportamento ótico, as variações na absorbância foram semelhantes. Isso explica os menores valores de  $\eta_{\text{esc}}$  e  $\eta_{\text{clar}}$  encontrados em LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Para confirmar se o LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> é realmente o melhor sal, estudos envolvendo 1000 saltos foram realizados. Entretanto, a construção de um dispositivo foge ao escopo do presente trabalho, mas dados reportados na literatura serão utilizados visando situar os valores obtidos neste trabalho.

Um outro aspecto a ser comentado refere-se a uma comparação entre as respostas óptica e elétrica obtida para os filmes em 20 segundos de deposição, com aquelas para 100 segundos. Assim, apesar da densidade de corrente aparentar valores maiores para os filmes mais finos, pela integral gráfica e pelos dados comparativos das Tabelas 2 e 4, notam-se valores semelhantes tanto para os filmes obtidos em 100 quanto em 20 segundos de deposição.

Esta verificação é pertinente ao se comparar igualmente os saltos realizados em 20 segundos, com aqueles realizados em 60 segundos, para filmes mais e menos espessos.

Tal fato pode ser explicado levando em conta justamente os dois fatores que influenciam significativamente ao comparar filmes mais e menos espessos: a espessura dos filmes e a quantidade de material depositado na superfície do substrato condutor.

Se, em filmes mais espessos, a quantidade de material depositado é maior, favorecendo a obtenção de densidades de corrente superiores, em tais filmes este fato não é necessariamente observado, uma vez que em filmes de maior espessura, o contato elétrico entre a superfície do filme e do eletrodo modificado com as espécies eletroativas presentes na solução, tende a ser menor.

O oposto se nota para filmes menos espessos. Nestes, apesar da quantidade de material depositado ser relativamente menor, favorecendo densidades de corrente menores do que no caso anterior, tem-se entretanto, um efeito compensatório exercido pela menor espessura do filme, que permite um contato elétrico maior entre a superfície do filme e do eletrodo modificado, com as espécies eletroativas presentes na solução.

Tais argumentos explicam a proximidade nos resultados do comportamento óptico comparativo entre os filmes mais e menos espessos, tanto para saltos de 20 segundos, quanto para de 60 segundos. Além disso, os mesmos argumentos podem ser usados para explicar um menor desnível aparente entre os picos de oxidação e redução para filmes menos espessos, já que nestes, o número de defeitos estruturais tende a ser menor e a difusão de íons na interface eletrodo-solução tende a se tornar facilitada comparado aos filmes depositados em 100 segundos.

Com isto, os caminhos percorridos no interior do filme, pelos íons se difundindo por entre os espaços da rede cristalina, tendem a ser similares para os filmes menos espessos, de acordo com a proximidade dos picos, sendo possivelmente diferentes para filmes mais espessos, pois o número de defeitos estruturais tende a ser maior e, conseqüentemente, os processos de intercalação de íons lítio na superfície do eletrodo, tornam-se diferentes para espessuras distintas.

Em termos do comportamento óptico, observa-se que as variações na absorbância e transmitância tendem a ser menores para os filmes menos espessos, o que é de se esperar, levando em conta uma quantidade inferior de material depositado na superfície do substrato condutor, que favorece uma transmitância maior da luz incidente sobre o vidro condutor, que interage menos e em menores proporções com o material depositado no substrato condutor, devido a esta menor quantidade do Azul da Prússia depositado. Com isto, a luz incidente tende a sofrer um número menor de absorções / emissões, desvios e outros tipos de fenômenos ópticos.

Por outro lado, nota-se também que existe uma proximidade considerável entre as variações de absorbância e transmitância para ambos os eletrólitos em filmes menos espessos, quando comparado com aqueles de maior espessura. Assim, uma vez que os



processos de intercalação de íons lítio tornam-se facilitados, bem como a difusão de espécies eletroativas pela interface, entre a superfície e o interior do filme, para os de menor espessura, torna-se natural esperar que não somente a resposta elétrica dos filmes se assemelhe para os filmes menos espessos, como também a resposta óptica dos mesmos, sendo ambos os comportamentos, relativamente proporcionais entre si, quando outras variáveis são constantes e mantidas sob controle do operador.

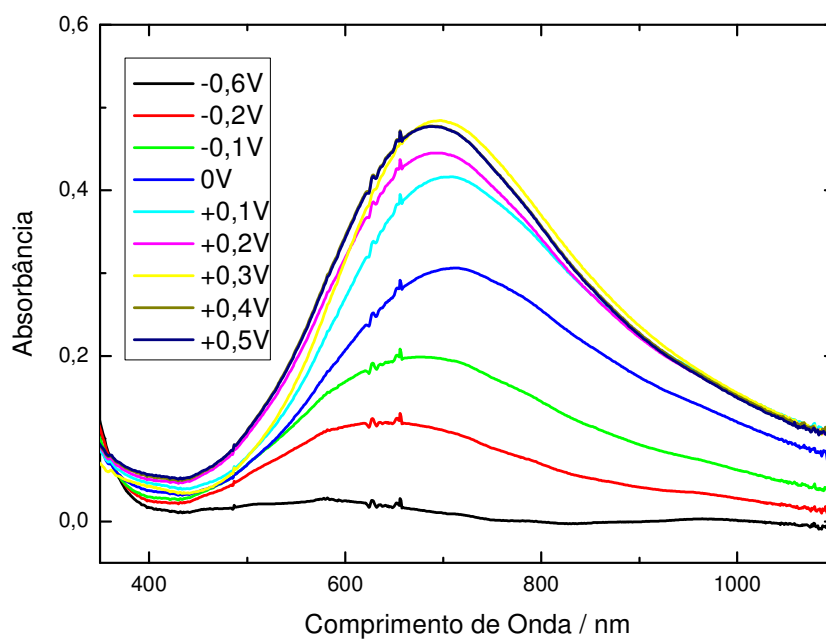
Assim, tem-se a montagem de dispositivos eletrocromicos complementares constituídos por Azul da Prússia e Óxido de Tungstênio, com o uso de eletrólitos sólidos poliméricos, na forma de filmes finos reportados na literatura<sup>39</sup>, cujas eficiências eletrocromicas são de 73,5 cm<sup>2</sup>/C para o escurecimento do material e 75,1 cm<sup>2</sup>/C para o clareamento com filmes obtidos via síntese galvanostática.

Alguns outros grupos reportam valores como o de 150 cm<sup>2</sup>/C para o escurecimento e 147 cm<sup>2</sup>/C para o clareamento mas, neste caso, os estudos foram realizados em meio aquoso<sup>21</sup>.

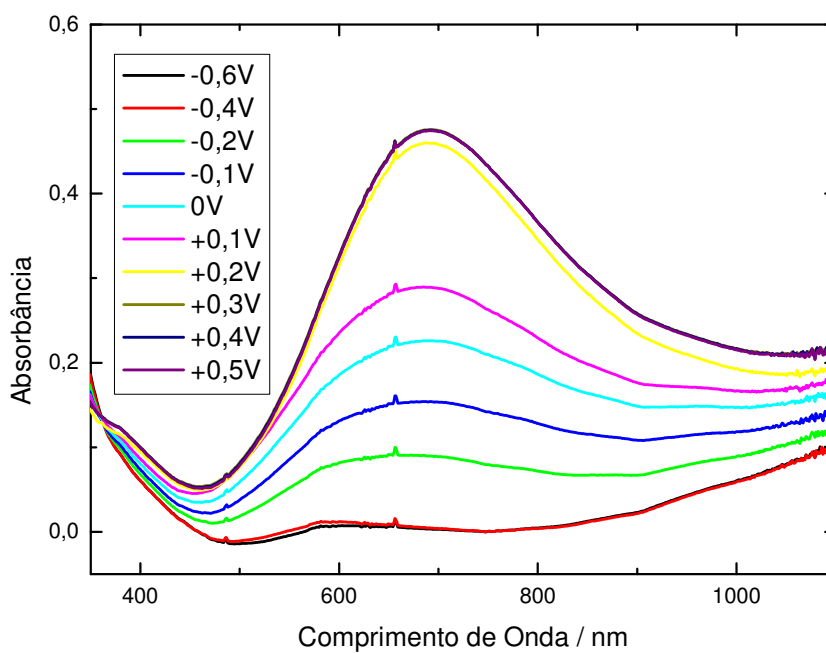
Em uma terceira situação, cita-se a montagem de um dispositivo eletrocromico complementar com eficiências eletrocromicas de 338 cm<sup>2</sup>/C para o escurecimento e 321 cm<sup>2</sup>/C para o clareamento em um sistema composto por Azul da Prússia e um polímero orgânico derivado do politiofeno que, em seu estado reduzido, também apresenta cor azul, o que contribui para estes valores elevados de eficiências eletrocromicas<sup>40</sup>.

Desta forma, torna-se perceptível a elevada compatibilidade dos resultados conseguidos com aqueles existentes na literatura científica moderna, com dispositivos eletrocromicos já desenvolvidos. Esta comparação é pertinente para os filmes finos do Azul da Prússia e é válida não somente para verificar as eficiências eletrocromicas dos filmes depositados em 20 segundos, como também daqueles sintetizados em 100 segundos.

Em termos dos espectros de absorção, da mesma forma que para os filmes depositados em 100 segundos, estes novos filmes também foram analisados do ponto de vista de seus espectros na região do visível (Figuras 33 e 34). Tais figuras mostram as oscilações sutis e peculiares para cada tipo de polarização eletródica, com as variações de absorbância sendo mais acentuadas no intervalo entre -0,6V e +0,2V vs fio de Ag. Pode-se observar também que as variações de absorbância são ligeiramente mais pronunciadas quando o eletrólito é o LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> do que no caso do LiClO<sub>4</sub>, o que está em plena concordância com a tabela 4.



**Figura 33** – Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  obtidos com o eletrodo polarizado em diferentes potenciais, versus o referência prata



**Figura 34** – Espectros de Absorção do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno contendo  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  obtidos com o eletrodo polarizado em diferentes potenciais, versus o referência prata

#### 4.3.2.3 – Aplicação de 1000 Saltos Potenciostáticos

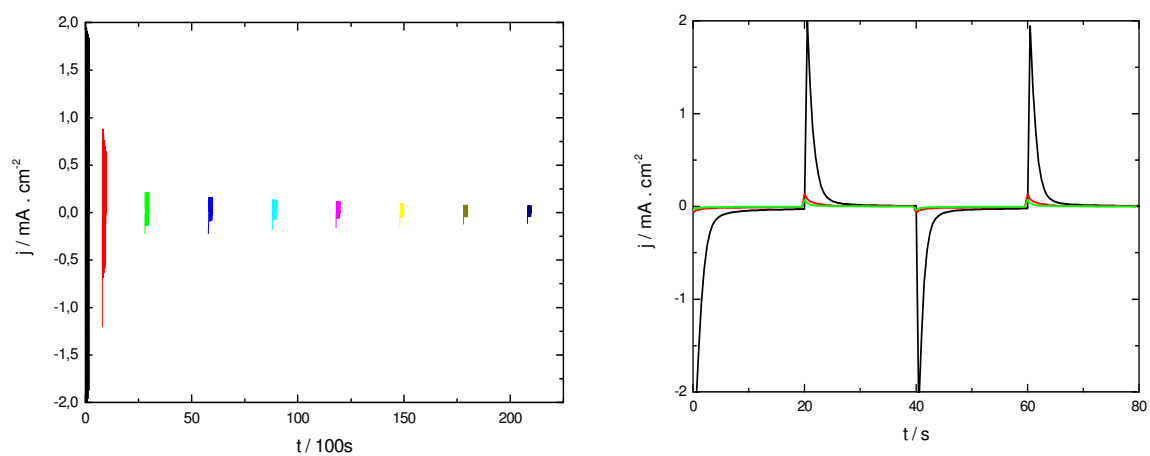
Para poder prosseguir na busca do melhor eletrólito e discutir aspectos químicos envolvidos nesta escolha, optou-se pela realização de 1000 saltos potenciostáticos nos potenciais devidamente citados e conhecidos, de  $-0,3\text{V}$  e  $+0,2\text{V}$ , tendo como pseudo-referência um fio de prata. Tal expectativa fundamenta-se no fato de que, com o passar das centenas de saltos de potencial, o composto presente no filme e seus respectivos estados de oxidação, tendem a sofrer sucessivas degradações com as perturbações elétricas aplicadas. Estas perturbações poderiam afetar a estrutura dos filmes em maior ou menor escala, dependendo do eletrólito presente no meio propilênico.

Em termos de observações prévias a serem feitas, vale ressaltar que, neste caso, não se mostram necessárias novas medidas e gráficos referentes ao tempo de resposta dos filmes e seus respectivos comportamentos voltamétricos. Trata-se também de filmes sintetizados em 20 segundos de deposição, com espessuras da ordem de 120 nm. Além disso, as condições experimentais de caracterização destes novos filmes, também permanecem inalteradas.

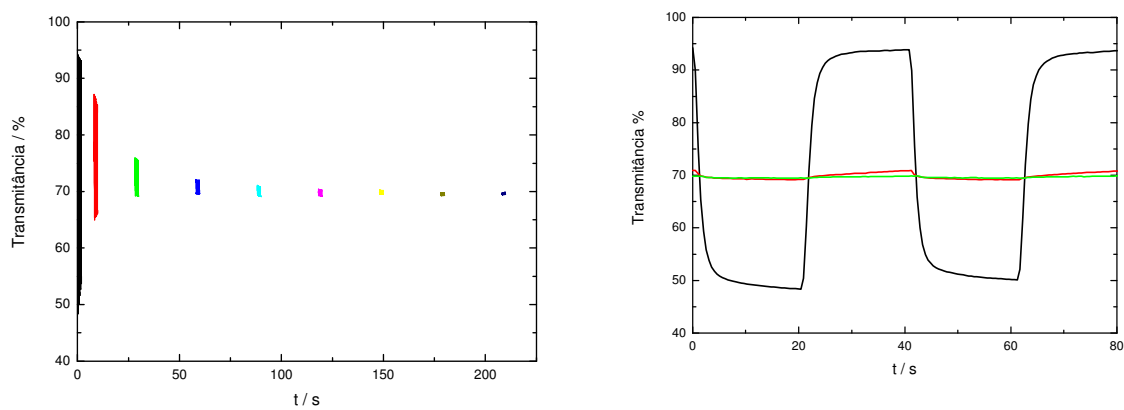
A seguir, são apresentadas as figuras 35 a 38 referentes aos comportamentos elétrico e óptico para os filmes de PB estudados pela aplicação dos 1000 saltos de potencial, em  $\text{LiClO}_4$  e em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Por intermédio dessas Figuras, pode-se notar claramente o comportamento semelhante aos dos 300 saltos potenciostáticos nas primeiras 10 aplicações. Da mesma forma, observa-se que seus valores de densidade de corrente e variação de transmitância tendem a ser similares neste início.

Entretanto, uma diferença bastante pronunciada ocorre nos comportamentos elétrico e óptico variantes, após os primeiros 50 saltos, tanto para o perclorato de lítio, quanto para o trifluorometanossulfonato de lítio, comparado com os resultados obtidos para os 300 saltos potenciostáticos.

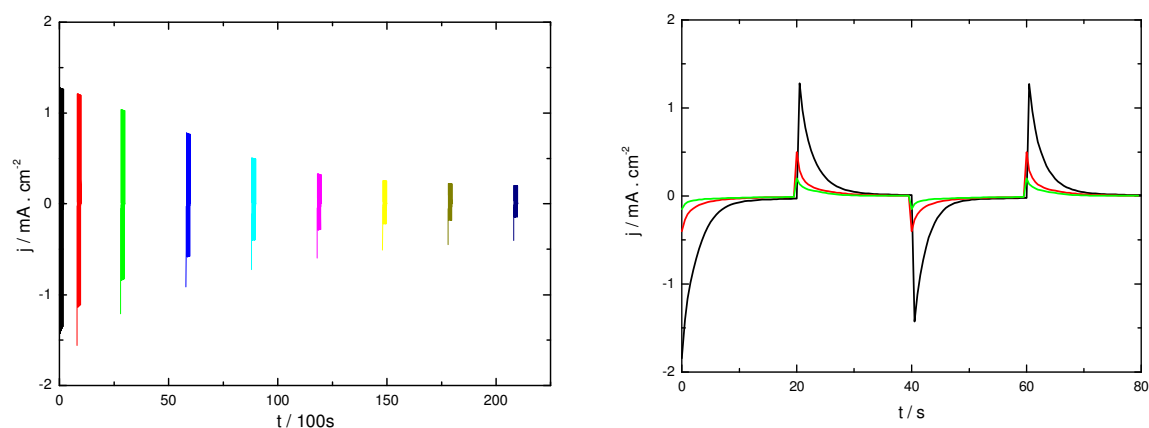
Uma vez exposto este panorama, é razoável concluir que tais diferenças em termos do grau de variação da densidade de corrente e da transmitância entre os 300 saltos e os 1000 saltos, está diretamente relacionado com a pausa realizada na aplicação de saltos potenciostáticos após 50 saltos nos 300 totais e 150 saltos nos 1050 totais. A estrutura cristalina nos dois casos após a pausa tende a se acomodar minimizando o número de defeitos.



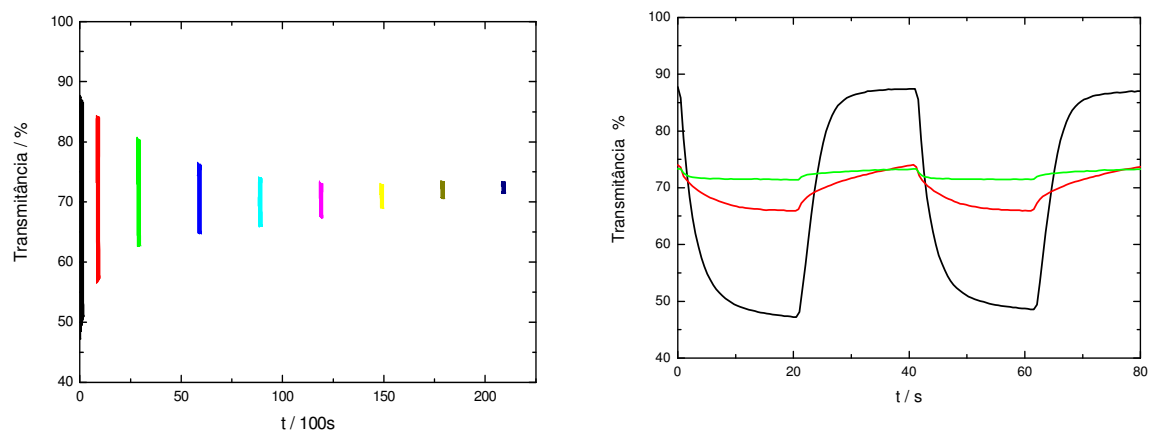
**Figura 35** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/  $\text{LiClO}_4$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde)



**Figura 36** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/  $\text{LiClO}_4$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral  
b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde).



**Figura 37** – Resposta elétrica da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde).



**Figura 38** – Resposta óptica ( $\lambda = 683 \text{ nm}$ ) da espectrocronoamperometria referente ao eletrodo ITO/PB em PC/ $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Os potenciais aplicados foram de -0,3 e +0,2V por 20s. Síntese em 20 segundos. a) Panorama geral b) Sobreposição comparativa dos saltos de número 1(preto), 450(vermelho) e 1050 (verde)

Entretanto, a quantidade numérica destes últimos tende a ser maior após a aplicação de 150 saltos contínuos do que quando se aplicam 50 saltos contínuos. Daí se explica esta queda mais acentuada nas respectivas variações de corrente e transmitância para intervalos de 150 saltos (dos 1050 totais) quando comparados aos de 50 saltos (dos 300 totais).

Com o objetivo de promover uma comparação quantitativa entre os dois sais, além dos gráficos plotados, tem-se também a Tabela 5 com os valores numéricos calculados para os principais parâmetros eletrocromicos a partir dos gráficos das Figuras 35 a 38.

**Tabela 5** – Resultados de Espectrocronoamperometria para os filmes de Azul da Prússia com deposição em 20 segundos. Espessura do filme = aproximadamente 120 nm

Eletrólito	Área do filme / $\text{cm}^2$	Nº de Ciclos	Carga de Oxidação $Q_o / \text{mC.cm}^{-2}$	Carga de Redução $Q_r / \text{mC.cm}^{-2}$	EC / %	$\Delta\text{Abs}_{683} \text{ nm}$	$\eta_{\text{esc}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$	$\eta_{\text{clar}} / \text{cm}^2.\text{C}^{-1}$
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	1,00	1	2,87	-2,88	99,90	0,2880	100,2	100,1
		450	0,24	-0,14	172,3	0,0105	44,29	76,31
		1050	0,09	-0,07	126,9	0,0024	26,34	33,43
<b>LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	1,00	1	3,34	-3,45	96,62	0,2680	80,33	77,61
		450	1,04	-0,97	107,6	0,0506	48,70	52,39
		1050	0,51	-0,34	147,2	0,0114	22,58	33,25

Legenda: EC = Eficiência Coulômbica (EC = Carga de Oxidação / Carga de Redução);

$\Delta\text{Abs}$  = Variação da Absorbância e consequentemente, da Densidade Óptica a 683 nm;

$\eta_{\text{esc}}$  = Eficiência Eletrocromica de Escurecimento a 683 nm;

$\eta_{\text{clar}}$  = Eficiência Eletrocromica de Clareamento a 683 nm.

Uma verificação imediata da tabela 5 evidencia claramente a superioridade do trifluorometanossulfonato de lítio em termos da eficiência coulômbica após 450 saltos aplicados, mostrando-se com rendimento inferior apenas para os saltos finais.

Por meio da observação das variações de absorbância para ambos os eletrólitos, nota-se também que tais variações mantiveram-se mais pronunciadas para o trifluorometanossulfonato de lítio ao término dos 1050 saltos potencioestáticos. Este fato representa uma melhor detecção visual em termos da variação de cor observada para o PB entre os seus estados azul e incolor.

Em uma última instância, o trifluorometanossulfonato de lítio mostra-se ligeiramente inferior em termos da eficiência eletrocromica tanto de escurecimento, quanto de clareamento.

Uma vez dado este panorama, tendo uma eficiência coulômbica pronunciadamente superior, sendo apenas ligeiramente inferior em termos da eficiência eletrocromica, espera-se que o trifluorometanossulfonato de lítio seja, de fato, o melhor eletrólito para a confecção de um possível dispositivo eletrocromico, devido a uma maior estabilidade do PB neste meio.

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um dos objetivos propostos inicialmente, consiste na realização de um estudo acerca de aspectos estruturais e morfológicos dos filmes finos do Azul da Prússia em diferentes eletrólitos e condições de estudo.

Assim, foram coletadas informações do material depositado nos diferentes sais, por meio de uma técnica de varredura da superfície dos filmes, visando verificar a influência do eletrólito na morfologia dos filmes, por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas aparecem na Figura 39.

A imagem do lado superior esquerdo representa um filme do Azul da Prússia em um tempo de deposição de 20 segundos, sem nenhuma ciclagem em nenhum dos eletrólitos estudados, como um padrão de comparação para com os demais filmes. Na imagem imediatamente ao lado, tem-se um filme ciclado e estudado em  $\text{LiClO}_4$  para um tempo de deposição de 100 segundos. Na imagem inferior esquerda, um outro filme estudado em meio contendo  $\text{LiClO}_4$ , porém com um tempo de deposição de 20 segundos. A última imagem, no lado inferior direito, mostra um filme também depositado em 20 segundos, do Azul da Prússia ciclado e estudado em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .

As imagens obtidas apresentaram significativa semelhança comparado a outros resultados encontrados na literatura, sob vários aspectos<sup>41, 42, 43</sup>. Destes últimos, pode-se destacar a similaridade nas imagens conseguidas, em um dos casos, com uma rota sintética semelhante com a deste projeto, entretanto, com o uso de diferentes concentrações dos precursores do Azul da Prússia, diferentes eletrodos usados, uso de solução a 0,1 mol/L de HCl em meio aquoso e síntese galvanostática via aplicação de uma densidade de corrente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Em uma outra situação, os autores sintetizaram e estudaram filmes na forma

de compósitos do Azul da Prússia com Polipirróis. Em uma terceira situação, tem-se a síntese de filmes do Azul da Prússia por via fotoquímica, no qual as imagens também apresentam grande semelhança com as obtidas neste trabalho.

Na Figura 39 pode-se notar uma significativa semelhança entre os filmes estudados, sem que houvesse grandes alterações antes e após as ciclagens e estudos nos devidos eletrólitos, quando comparado com o padrão obtido da primeira imagem. Isto vem a confirmar os efeitos desejados de estabilidades eletroquímica e eletrocromica que uma substância deve possuir para poder ser aplicada na produção de algum dispositivo.

Um outro aspecto a ser observado consiste na similaridade em termos da granulometria dos filmes analisados. Assim, esta propriedade foi mantida relativamente constante em todos os filmes sintetizados com um tempo de deposição de 20 segundos, alterando-se apenas para o filme em 100 segundos. Isto pode ser um indicativo de que a granulometria do material muda de acordo com o tempo de deposição, já que as espécies em solução se depositam em um tempo de aplicação do potencial de síntese superior ao dos demais casos. Com isso passam também a acomodarem-se melhor no filme sintetizado, o que pode promover um crescimento significativo dos grãos observados, proporcionalmente ao aumento da espessura do filme.

Um último aspecto a ser comentado trata da similaridade de granulometria dos filmes sintetizados em 20 segundos (Figura 39, imagens “a”, “c” e “d”). Conforme mostram as imagens, não houve, em princípio, mudanças notavelmente distintas, ao nível microscópico, nos padrões de imagem entre os filmes.

Talvez as alterações que se façam necessário comentar sejam aquelas inerentes a qualquer tipo de material, em termos de defeitos estruturais oriundos da temperatura de síntese, do meio e das condições reacionais e da própria metodologia adotada.

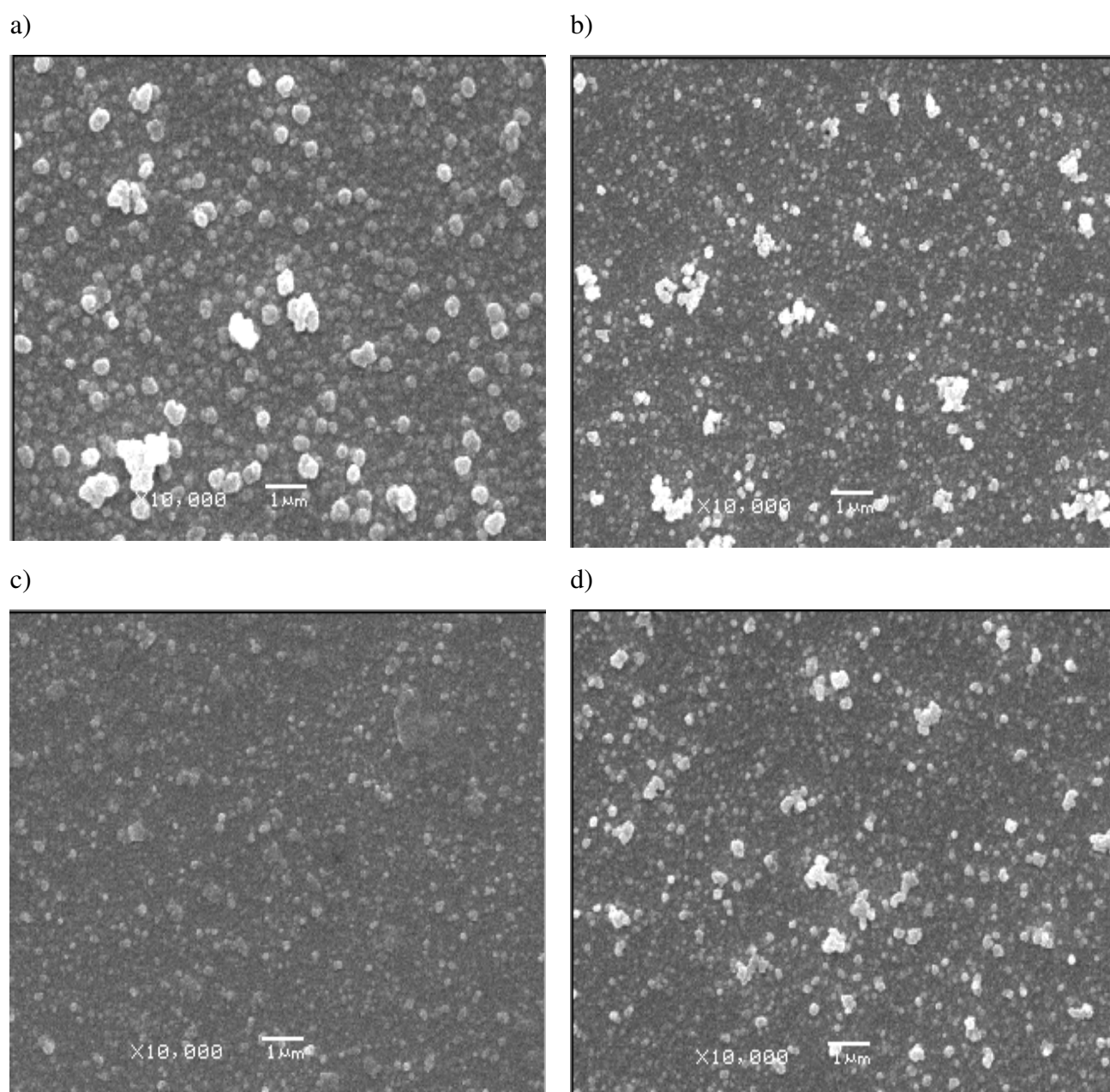
Tendo isto em mente, pode-se concluir que, principalmente ao nível microscópico, haja alterações bastante significativas entre os filmes, mesmo com as mesmas condições de síntese e do meio reacional, já que a temperatura de síntese e caracterização certamente foi diferente em cada caso e, as próprias condições reacionais, uma vez que não houve um controle extremamente rigoroso em termos das atividades das espécies em solução.

Esta hipótese vem a ser confirmada pelo simples fato de que dificilmente se consegue obter um controle total sobre todas as variáveis que influenciam na síntese e caracterização dos filmes.

É importante ressaltar que estes últimos comentários do parágrafo anterior remetem a alguns aspectos que não podem ser observados nas imagens de microscopia mostradas



anteriormente, sendo apenas uma observação importante a ser realizada, visando destacar que, mesmo que as imagens não mostrem diferenças significativas entre as amostras, elas existem e são inerentes a qualquer material, principalmente nas condições ambientais.



**Figura 39** – Fotomicrografias de Filmes Finos de Azul da Prússia caracterizados em diferentes eletrólitos. O grau de magnificação / aumento é de 10 mil vezes e distância da barra branca de 1,0  $\mu\text{m}$ , em cada imagem. (a) Filme do PB em tempo de deposição de 20 segundos sem nenhum pós-tratamento (b) Filme ciclado em  $\text{LiClO}_4$  para o tempo de deposição de 100 segundos; (c) Filme ciclado em  $\text{LiClO}_4$  para o tempo de deposição de 20 segundos; (d) Filme ciclado em  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  para o tempo de deposição de 20 segundos.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos por meio da voltametria cíclica do Azul da Prússia em Carbonato de Propileno, pôde-se verificar que a transição incolor-azul é estável nesse meio. Por meio de informações relatadas em meio aquoso, pôde-se, conseqüentemente, propor hipóteses sobre uma possível participação de ânions no balanço total de cargas, em analogia para um sistema não-aquoso. Esta verificação pode ser reforçada, em termos de hipóteses, uma vez que o trabalho mostrou e discutiu possíveis evidências experimentais que ajudam a reforçar tal hipótese, por meio do estudo comparativo entre os meios aquoso e orgânico, bem como nos diferentes sais estudados.

Entretanto, faz-se necessário alguns estudos mais rigorosos em termos de vários aspectos que envolvem o cálculo de coeficientes de difusão, leis de Fick e muitas outras estimativas acerca de determinações mais avançadas e refinadas dentro da Eletroquímica. Estas verificações envolvem uma interface com aspectos termodinâmicos como na solvatação, migração e difusão de íons no meio propilênico, para que seja definitivamente possível, em conjunto com os dados da literatura e as discussões propostas neste trabalho, confirmar ou não a participação de ânions no balanço de cargas da estrutura cristalina do Azul da Prússia. Entretanto, fugiu ao escopo deste trabalho, a realização destas novas tarefas.

Aliado às discussões inéditas realizadas neste trabalho em termos de hipóteses, conclui-se que os espectros de absorção obtidos para o composto em meio propilênico, também apontam para uma aplicação eletrocromica do Azul da Prússia em meio não-aquoso.

A quantificação dos parâmetros eletrocromicos foi fundamental para revelar que o sal trifluorometanossulfonato de lítio é, levando em conta um balanço geral analisado entre tais parâmetros, o melhor eletrólito em termos dos melhores comportamentos eletrocromicos apresentados, mostrando um baixo tempo de resposta, aliado com elevadas eficiências eletrocromicas e eficiências coulombicas próximas aos 100%. Junto a isso, mostrou também uma elevada estabilidade eletroquímica frente às varreduras de potencial.

Em resumo, pode-se concluir que o Azul da Prússia é um material que apresenta propriedades eletrocromicas satisfatórias em carbonato de propileno. Além disso, constatou-se uma ligeira superioridade em termos de desempenho para ciclagens em um meio cujo eletrólito foi o trifluorometanossulfonato de lítio.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 D.R. ROSSEINSKY, R.J. MORTIMER; Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. **Advanced Materials**, v. 13, nº 11, 2001.
- 2 S.C. OLIVEIRA, R.M. TORRESI, S.I.C. TORRESI; Uma visão das tendências e perspectivas em Eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, p. 79-87, 2000.
- 3 A.A. ARGUN, P.H. AUBERT, B.C. THOMPSON, I. SCHWENDEMAN, C.L. GAUPP, J. HWANG, N.J. PINTO, D.B. TANNER, A.G. MACDIARMID, J.R. REYNOLDS; Multicolored Electrochromic in Polymers: Structures and Devices. **American Chemical Society**, v. 16, p. 4401-4412, 2004.
- 4 K. ITAYA, I. UCHIDA, V.D. NEFF; Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, p. 162-168, 1986.
- 5 D. ZHANG, K. WANG, D. SUN, X. XIA, H. CHEN; Potentiodynamic deposition of Prussian Blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, p. 561-566, 2003.
- 6 H.J. BUSER, D. SCHWARZENBACH, W. PETTER, A. LUDI; The Crystal Structure of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 2704-2710, nº 11, 1977.
- 7 C.A. LUNDGREN, R.W. MURRAY; Observations on the Composition of Prussian Blue Films and Their Electrochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 933-939, 1988.
- 8 F. RICCI, G. PALLESCHI; Sensor and Biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 389-407, 2005.
- 9 M.B. ROBIN; The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, p. 337-342, nº 2, 1962.
- 10 K. ITAYA, I. UCHIDA; Nature of Intervalence Charge Transfer Bands in Prussian Blues. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 389-392, 1986.

- 
- 11 K. ITAYA, T. ATAKA, S. TOSHIMA; Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 4767-4772, 1982.
- 12 D. ELLIS, M. ECKHOFF, V.D. NEFF; Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p. 1225-1231, nº 9, 1981 AND S.B. MOON, Y.I. KIM; Electrochemistry and Direct Conductivity Determination of Thin-Films of Prussian Blue. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 16, p. 511-515, nº 6, 1995.
- 13 Y. TOYODA, N. KATOH, K. KUWABARA; Dependence of redox characteristics in Prussian Blue modified electrode on pH of electrolytic solution. **Materials Science and Engineering B**, v. 108, p. 271-277, 2004.
- 14 N. IMANISHI, T. MORIKAWA, J. KONDO, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO, N. KINUGASA, T. YAMAGISHI; Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery. **Journal of Power Sources**, v. 79, p. 215-219, 1999.
- 15 V.R. GONÇALES, M. VIDOTTI, P.A. FIORITO, S.I.C. TORRESI; Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Azul da Prússia e sua Aplicação na detecção de Peróxido de Hidrogênio. **XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, p. 1079-1081, 2005.
- 16 HEYL; **Chemisch-pharmazeutische Fabrik GmbH & Co.** Berlim, Alemanha.
- 17 L.M. ALEIXO; Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- 18 E.A. TICIANELLI, E.R. GONZALEZ; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**; Volume Único; Capítulos 1 e 2; Editora Edusp; 1998.
- 19 D.H. EVANS, K.M. O'CONNELL, R.A. PETERSEN, M.J. KELLY; Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, p. 290-292.
- 20 D. CUMMINS, G. BOSCHLOO, M. RYAN, D. CORR, S.N. RAO, D. FITZMAURICE; Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-

---

Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 11449-11459, 2000.

**21** R.J. MORTIMER, J.R. REYNOLDS; In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian Blue. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n° 22, p. 2226-2233, 2005.

**22** S.I.C. TORRESI; The Effect of Manganese Addition on Nickel Hydroxide Electrodes with Emphasis on its Electrochromic Properties. **Electrochimica Acta**, v. 40, n° 9, p. 1101-1107, 1995.

**23** L.M. HUANG, C.H. CHEN, T.C. WEN, A. GOPALAN; Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2756-2764, 2006.

**24** P.J. GELLINGS, H.J.M. BOUWMEESTER, C.G. GRANQVIST; Electrochromism and Electrochromic Devices. **The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry**, cap. 16, 1997.

**25** K. OGURA, M. NAKAYAMA, K. NAKAOKA; Electrochemical quartz crystal microbalance and in situ infrared spectroscopic studies on the redox reaction of Prussian Blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p. 101-106, 1999.

**26** I. OH, H. LEE, H. YANG, J. KWAK; Ion and water transports in Prussian Blue films investigated with electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 274-280, 2001.

**27** J.J.G. JAREÑO, A. SANMATÍAS, D. BENITO, J.N. LABOULAIS, F. VICENTE; The role of inner counterions within PB films during electrochemical processes. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 343-349, 1999.

**28** J.J.G. JAREÑO, A. SANMATÍAS, J.N. LABOULAIS, F. VICENTE; Chronoamperometry of Prussian Blue films on ITO electrodes: ohmic drop and film thickness effect. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4753-4762, 1999.

**29** J.L. PALACIOS, A. HERAS, A. COLINA, V. RUIZ; Bidimensional spectroelectrochemical study on electrogeneration of soluble Prussian Blue from hexacyanoferrate(II) solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1027-1033, 2004.

- 
- 30 A.J. BARD, L.R. FAULKNER; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**; Volume Único; Capítulos 1, 2, 4-6; 1980.
- 31 W.R. FAWCETT; The Solvation of Polar Molecules in Organic Solvents. **Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties**, Department of Chemistry, p. 1-23, June 25-30, 2000.
- 32 D.R. ROSSEINSKY, H. LIM, X. ZHANG, H. JIANG, J.W. CHAI; Charge-transfer band shifts in iron(III) hexacyanoferrate(II) by electro-intercalated cations via ground state-energy/lattice-energy link. **Chem. Commun.**, v. 3, p. 2988-2989, 2002.
- 33 J.J.G. JAREÑO, J.N. LABOULAIS, F. VICENTE; Charge Transport in Prussian Blue Films deposited on ITO Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 41, nº 6, p. 835-841, 1996.
- 34 J.B. RUSSELL; **Química Geral**; Volume 1; 2ª edição; Editora Makron Books; Capítulos 8, 11; Páginas 370-376 e 511-520; 1994.
- 35 J.D. LEE; **Química Inorgânica Não Tão Concisa**; Tradução da 5ª edição inglesa; Editora Edgard Blucher LTDA; Capítulos 2, 9; Páginas 19 e 139-156; 1999.
- 36 B.M. MAHAN, R.J. MYERS; **Química: Um Curso Universitário**; Tradução da 4ª edição americana; Editora Edgard Blucher LTDA; Capítulos 2, 3, 6, 11, 13; Páginas 40-42, 76-80, 146-158, 308-332, 355-360; 1995.
- 37 T.W.G. SOLOMONS, C.B. FRYHLE; **Química Orgânica**; Volume 1; 7ª edição; Editora LTC; Capítulo 3; Páginas 85-103; 2000.
- 38 D.F. SHRIVER, P.W. ATKINS, C.H. LANGFORD; **Inorganic Chemistry**; 2ª edição; Editora Oxford University Press; Capítulo 4; Páginas 170-173; 1996.
- 39 K.C. HO; Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device based on tungsten oxide and Prussian Blue thin films. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3227-3235, 1999.
- 40 T.S. TUNG, K.C. HO; Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian Blue. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 521-537, 2006.

- 
- 41** S.A. AGNIHOTRY, P. SINGH, A.G. JOSHI, D.P. SINGH, K.N. SOOD, S.M. SHIVAPRASAD; Electrodeposited Prussian Blue films: Annealing effect. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4291-4301, 2006.
- 42** R. KONCKI, O.S. WOLFBEIS; Composite Films of Prussian Blue and N-Substituted Polypyrroles: Fabrication and Application to Optical Determination of pH. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 2544-2550, 1998.
- 43** Y.L. HU, J.H. YUAN, W. CHEN, K. WANG, X.H. XIA; Photochemical synthesis of Prussian Blue film from a acidic ferricyanide solution and application. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1252-1256, 2005.